Journal für praktische Chemie

N. F. Band 150, Heft 1—3 19. November 1937

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Isomerie der Phenacylamin-oxime

Von **M. Busch** und **Franz Strätz**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Oktober 1937)

Das Studium der Phenacylamine wurde seinerzeit aufgenommen, da die Einführung von Aminen in das Keton Aussicht bot, die Konfiguration der Oxime hier in einfacher Weise zu bestimmen. Die erste mit dem Phenacyl-p-toluidin, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ ausgeführte Untersuchung[1]) deutete darauf hin, daß die beiden hier auftretenden isomeren Oxime nach ihrem chemischen Verhalten im Verhältnis von Desmotropen zueinander stehen, während K. v. Auwers und H. Wunderling[2]) aus ihren spektrochemischen Untersuchungen folgerten, daß in den fraglichen Oximen Stereoisomere vorliegen.

Bei dem Versuch, hier Aufklärung zu schaffen, hat sich zunächst ergeben, daß die früher behandelten beiden Oxime des Phenacyltoluidins als Versuchsobjekte insofern nicht geeignet waren, als sie in ihren physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Schmelzpunkt und Krystallform) zu ähnlich sind, um eine restlose Trennung zu ermöglichen. Das n-Oxim (Schmp. 92°) konnte neuerdings bis auf einen Schmelzpunkt von 96,5°, d. h. ganz nahe an den des h-Oxims (97°) gebracht werden, enthielt aber auch jetzt noch etwa 5 % von dem Isomeren. Auf diese Weise wurden Umlagerungen des einen Oxims in das andere vorgetäuscht, die in der Regel bei den vorliegenden Oximen nicht stattfinden; sowohl im Schmelzfluß

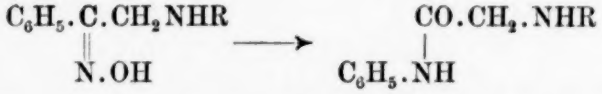
[1]) Busch u. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 649 (1930).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1806 (1931).

als auch im siedenden Alkohol unter Zusatz von Lauge oder Mineralsäure haben wir Umlagerungen nicht beobachtet. Auf Grund der Prüfung einer Reihe von Phenacylanilinderivaten konnten wir feststellen, daß diese Aminoketone durchweg je 2 Oxime bilden, die wir nach heutiger Gepflogenheit als n- und h-Oxime bezeichnen. Eine Ausnahme machen die Ketone, die im Kern des Aminrestes einen Orthosubstituenten tragen; bei diesen tritt gewöhnlich nur ein Oxim auf.

Im übrigen können wir heute über die Oxime der Phenacylamine aussagen:

1. Die n-Oxime entsprechen der Regel nach der syn-Methylform. Sie geben bei der Beckmannschen Umlagerung im Sinne der Meisenheimerschen Aufklärung Arylaminoacetanilide:



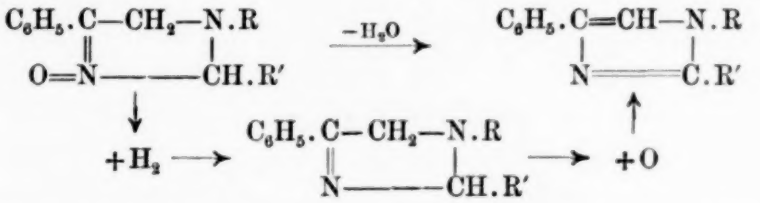
Die Kondensation mit Aldehyden führt zu Oxdiazinen:

Diese Oxdiazine können sowohl durch Alkalilauge als auch durch Mineralsäure in ihre Komponenten zerlegt werden. In abs. Eisessig erfahren sie unter Ringverengerung eine Umlagerung in die N-Oxo-imidazol-Verbindungen:

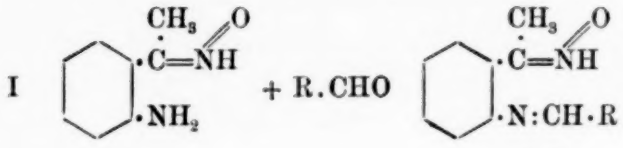
Dieser Vorgang schließt also eine Umlagerung der syn- in die anti-Form bzw. in die Aminoxydform (Isoxim) in sich.

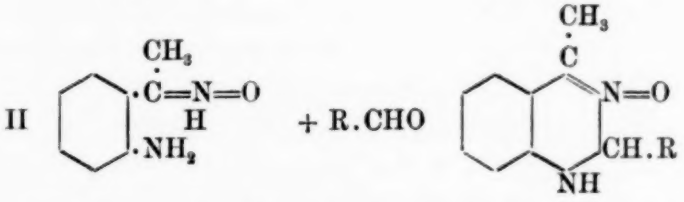
2. Die h-Oxime zeigen in ihrem chemischen Verhalten nicht den Charakter des erwarteten anti-Methyl-oxims. Sie widerstehen aus unten anzuführendem Grunde der Beckmannschen Umlagerung und vereinigen sich mit Aldehyden zu Imidazolderivaten, die aber im Gegensatz zu der früheren Annahme (a. a. O.) kein Hydroxyd am Stickstoff tragen, sondern N-Oxoderivate sind:

Diese Formel wird der Tatsache gerecht, daß die Verbindung keinen labilen Wasserstoff besitzt und gegenüber dem Oxim saure Eigenschaften nicht mehr zeigt. Die Umwandlungen dieser Oxo-imidazole[1]) sind nunmehr folgendermaßen zu formulieren:

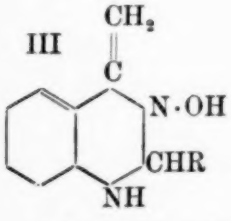


Analog den h-Oximen der Phenacylamine verhält sich gegen Aldehyde das Oxim des o-Amino-acetophenons; dieses konnte bisher nur in einer Form gewonnen werden[2]), für die Meisenheimer, Zimmermann und v. Kummerer[3]) die syn-Methylkonfiguration festgestellt haben. Der Prozeß kann sich hier in zweierlei Richtung vollziehen:





Das Verhalten des Kondensationsproduktes spricht für die Dihydrochinazolinformel II, denn die Verbindung zeigt nicht mehr die saure Natur des Oxims, die bei der Schiffschen Base nach I erhalten geblieben sein müßte; dementsprechend ergab die Prüfung nach Tschugaeff-Zerewitinoff, daß die Molekel nur ein labiles Wasserstoffatom besitzt, während bei einem Pseudoxim III (nach Raikowa) deren zwei vorhanden sein müßten. Übrigens sieht sich auch



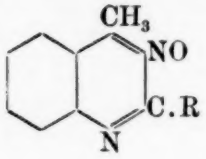
[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1817 (1931).

[2]) Vgl. J. Meisenheimer, Senn u. Zimmermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1736 (1927).

[3]) Liebigs Ann. Chem. **446**, 208 (1925).

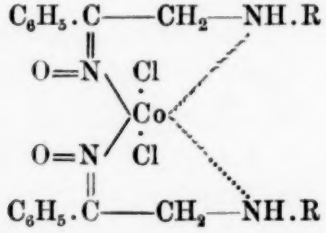
Meisenheimer (a. a. O.) veranlaßt, bei dem unter Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxim entstehenden Triazin die N-Oxoformel anzunehmen.

Bei der Oxydation gibt das N-Dihydrochinazolin 2 Wasserstoffatome ab und geht in das Chinazolin



über.

3. Typisch für die h-Oxime der Phenacyl-alkylamine ist die Eisenchloridreaktion[1]) (Rotfärbung in alkoholischer Lösung); diese dürfte ebenfalls durch die Aminoxydform des Oxims mit 5-wertigem Stickstoff bedingt sein. Wir erinnern hier an die Ausführungen Paul Pfeiffers über die Komplexsalzbildung bei Oximen[2]), die nur bei den anti-Isomeren erfolgt und hier die Aminoxydform voraussetzt. Tatsächlich haben auch wir bei unseren h-Oximen — und nur bei diesen — die Bildung von Komplexsalzen mit Kobalt und Nickel beobachten können. Kobaltchlorür kann gleich Eisenchlorid zur Erkennung des h-Oxims dienen, in dessen Gegenwart die blaue alkoholische Kobaltlösung sich momentan grün färbt, während die Isomeren auch beim Erwärmen keine Veränderung der blauen Färbung hervorrufen. Die schön krystallisierten Kobaltsalze sind im Sinne Pfeiffers folgendermaßen zu formulieren:



Die Formel entspricht der koordinativen Sechswertigkeit des Kobalts; auch der analytische Befund stimmt mit ihr überein. Es liegt nahe, auch die Eisenchloridreaktion auf die Bildung eines Fe-Komplexsalzes zurückzuführen. Allerdings

[1]) Vgl. Theodora Raikowa, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1626, 2142 (1929).

[2]) Pfeiffer u. Richarz, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 104 (1928); sowie Pfeiffer u. Buchholz, J. prakt. Chem. [2] **124**, 137 (1930).

ist es nicht gelungen ein derartiges Salz zu isolieren; der Grund ist darin zu suchen, daß Eisenchlorid oxydierend auf das Oxim wirkt und der vermutlich intermediär gebildete Komplex zerfällt. Aus konzentriert alkoholischer Lösung fallen zwar braunrote Krystalle an, die aber schon beim Waschen entfärbt, d. h. von anhaftendem Eisensalz befreit werden. In den zurückbleibenden farblosen Krystallen liegt ein durch

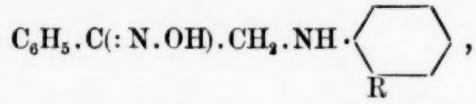
4. Oxydation des Oxims entstandenes Produkt vor, in dem durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff die beiden Stickstoffatome zu einem cyclischen Gebilde miteinander verknüpft sind:

Diese Oxydationsprodukte, die als Dehydro-phenacylamin-oxime bezeichnet seien, lassen sich aus den h-Oximen mittels Eisenchlorid leicht gewinnen; sie entstehen auch in Gegenwart von anderen Oxydantien, z. B. Wasserstoffperoxyd sowie durch Autoxydation. Ferner haben wir gelegentlich der Umlagerungsversuche nach Beckmann gefunden, daß das h-Oxim mit Phosphorpentachlorid unter Austritt von Salzsäure ein Produkt liefert, das mit der betreffenden Dehydroverbindung sich identisch erwies. Dieser Vorgang gibt zugleich die Erklärung, weshalb das h-Oxim der Beckmannschen Umlagerung mit PCl_5 nicht zugänglich ist. Der angegebenen Formel der Dehydroverbindung entspricht, daß letztere im Gegensatz zum Oxim weder ein Nitrosamin gibt noch saure Eigenschaften aufweist. Wenn die Substanz bei der Zerewitinoffschen Probe noch eine geringe Menge Methan lieferte, so ist dies nach Beobachtungen von verschiedenen Seiten[1]) wohl darauf zurückzuführen, daß unter der Einwirkung von Magnesiummethyljodid eine partielle Enolisierung im Sinne

veranlaßt wird, andererseits ist auch von dem 4-gliedrigen Ringsystem eine größere Beständigkeit nicht zu erwarten. Bei vorsichtiger Reduktion verliert die Dehydroverbindung ihren

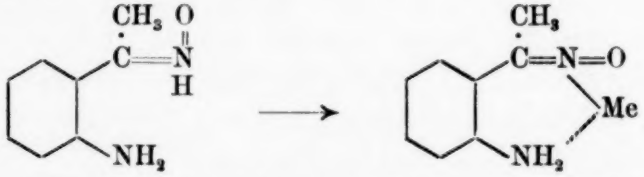
[1]) Vgl. Runge, Organomagnesiumverbindungen (Stuttgart 1932) S. 22.

Sauerstoff und nimmt basischen Charakter an. — Ist im h-Phenacyl-arylamin-oxim der Wasserstoff der sekundären Amingruppen durch Alkyl-, Acyl- oder die Nitrosogruppe ersetzt, so tritt die Eisenchloridreaktion nicht mehr auf. Daß die Dehydrierung des Oxims nicht erfolgt, war vorauszusehen, während das Ausbleiben der Bildung von Komplexsalzen durch räumliche Verhältnisse bedingt sein dürfte. Weiterhin zeigte sich, daß auch bei orthosubstituiertem Aryl,



die Eisenreaktion ebenso wie die mit Kobalt ausbleibt. Allerdings wurde bei der Oximierung derartiger Ketone meist nur ein Oxim gefunden, das die nicht reagierende syn-Methylkonfiguration besitzen könnte. Nachdem wir jedoch beim m-Nitrophenacyltoluidin 2 Isomere erhielten, die beide nicht mit Eisenchlorid reagierten, scheint sterischer Einfluß hier die Reaktion zu verhindern. Ferner ist die sonst so spielend leicht verlaufende Kondensation der Phenacyl-aminoxime mit Aldehyden bei den genannten Orthoderivaten sehr erschwert, zuweilen auch ganz verhindert.

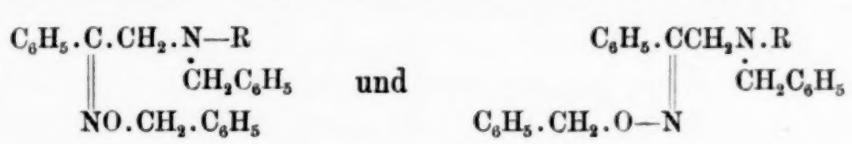
Beim o-Aminoacetophenon-oxim, das, wie oben bereits erwähnt, die syn-Methylkonfiguration besitzt und trotzdem eine sehr intensive Eisenchloridreaktion gibt, ist der Fall anders gelagert. Hier ist das syn-Oxim in seiner tautomeren Form die für die Komplexbildung prädestinierte Molekel, wie folgende Formeln erkennen lassen:



Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen läßt sich über die Eisenchloridreaktion aussagen: Sie ist gebunden an die durch Struktur und Konfiguration der betreffenden Oximmolekel gegebene Möglichkeit der Bildung eines Eisenkomplexsalzes; sie hat demnach für die Beurteilung eines Oxims nur bedingten Wert, kann aber, wie in unserem Falle, Dienste leisten, um bei einem Isomerenpaar die Reinheit des die Fe-Reaktion

nicht gebenden Isomeren zu prüfen. Die Raikowasche Regel (a. a. O.) existiert jedenfalls in Wirklichkeit nicht.

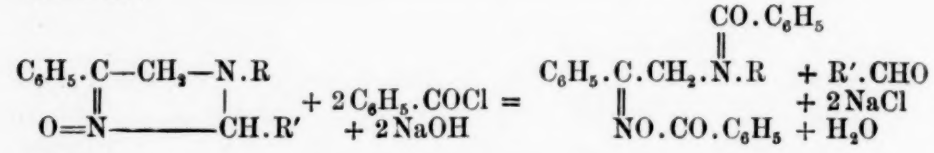
5. Alkylierung der Oxime. Da die Methylierung meist zu öligen Produkten führte, wurde die Benzylierung vorgenommen. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Alkalisalze der Oximisomeren fallen zwei verschiedene Dibenzylderivate an, in denen sowohl die Oximgruppe als auch der Imin-N benzyliert ist, und zwar liegen die O-Äther vor:



Die Oximierung des Phenacylbenzylarylamins mittels O-Benzylhydroxylamin lieferte die beiden isomeren Äther nebeneinander. Bringt man Benzylchlorid jedoch mit den beiden isomeren Oximen ohne Alkali zusammen, so erhält man Monobenzylderivate, die das Benzyl am Stickstoff der Arylaminogruppe tragen. Jedenfalls besteht keine Neigung N-Äther der Form zu bilden. Wie bei fast allen Ketonen gelang es auch bei den Phenacylaminen nicht, eine Oximierung mittels N-Alkylhydroxylamin zu erreichen.

6. Benzoylierung. Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der isomeren Oxime bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann. Bei überschüssigem Benzoylchlorid liefern beide Oxime die gleiche Dibenzoylverbindung, in der sowohl die Oximgruppe wie die Imidgruppe benzoyliert sind. Arbeitet man dagegen in Pyridin mit 1 Mol Chlorid, so erhält man auch wieder nur eine, und zwar die am Imidstickstoff acylierte Monobenzoylverbindung, die andererseits auch bei der Verseifung des Dibenzoylderivats mit Lauge entsteht. Merkwürdigerweise bildet sich die Dibenzoylverbindung auch bei der Benzoylierung sowohl des betreffenden Oxdiazins als auch des Oxoimidazols unter Aufspaltung der Ringmolekel und Abgabe von Aldehyd. Nachdem wir weiterhin nachweisen konnten, daß die Benzoylverbindungen der syn-Methylform des Oxims (n-Oxim) angehören, ist festgestellt, daß bei der Benzoylierung eine Umlagerung der anti- in die syn-Form erfolgt. Die

Aufspaltung des Imidazolringes geht also z. B. folgendermaßen vor sich:

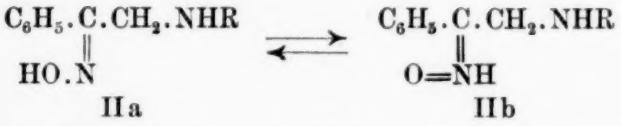


Überblickt man das Verhalten der isomeren Phenacylaminoxime, so reagieren die n-Oxime als normale Oxime, die h-Oxime als Aminoxyde oder „Isoxime", die sich bei der Alkylierung und Benzoylierung in die normale Oximform umstellen.

Im Hinblick auf die spektrochemischen Untersuchungen von K. v. Auwers (a. a. O.), die innerhalb der Fehlergrenze gleiches Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei beiden Isomeren ergaben, sowie auf die gleiche Absorption im Ultraviolett[1]) (vgl. den experimentellen Teil), kommt man zu der Schlußfolgerung, daß in den Lösungen der Isomeren tautomere Gleichgewichte folgender Art vorliegen:

bei n-Oximen

bei h-Oximen



Die Konfiguration Ia entspricht dem Ergebnis der Beckmannschen Umlagerung. Wie leicht ersichtlich, können die n-Oxime mit Aldehyden nur in der Oximform Ia eine Kondensation eingehen, d. h. Oxdiazine bilden. Oxydation und Komplexsalz erscheinen bei beiden Formen (Ia und Ib) nicht möglich. — Bei den h-Oximen muß sowohl die Kondensation mit Aldehyden als auch die Oxydation und die Bildung von Kom-

[1]) Herr Prof. Kohlrausch in Graz hat ferner in dankenswerter Weise sich bemüht die Raman-Spektren der isomeren Phenacyl-p-anisidin-oxime zu erhalten; dabei ergaben sich aber Schwierigkeiten, die es leider unmöglich machten, ein vollständiges und sauberes Schwingungsspektrum zu bekommen. Außerdem zeigt das h-Oxim eine große Empfindlichkeit gegen die Bestrahlung, die trotz Abfilterung des violetten Lichtes nicht zu beheben war.

plexsalzen nach IIb erfolgen. Nur die Alkylderivate leiten sich von IIa ab.

Das Ergebnis der Untersuchung steht also im Einklang mit der Auffassung von Brady[1]), der wie vor ihm schon Semper[2]) bei der Methylierung von isomeren Oximen je einen O- und einen N-Methyläther erhalten hat.

Die weiterhin von Brady und Mitarbeitern[3]) festgestellten Unterschiede in der Dissoziationskonstanten von isomeren Oximen finden eine plausible Erklärung, wenn man — in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten — annimmt, daß bei n-Oximen das Gleichgewicht nach der Seite des Oxims Ia, bei den h-Oximen nach der des Isoxims IIb verschoben ist. Dementsprechend deutet die verschiedene Acidität nach der gleichen Richtung hin. Wir fanden hier bei einigen Isomeren verhältnismäßig große Unterschiede in den p_H-Werten, und zwar erscheinen auch hier die n-Oxime als die stärkeren Säuren.

Versuche

Die Oxime des Phenacyl-p-toluidin

Mit Paul Unger

Phenacyl-p-toluidin-oxime

Das bei der Oximierung des Aminoketons[4]) meist ölig anfallende, aber bald krystallin erstarrende Gemisch haben wir behufs Trennung der Isomeren in Abänderung des früheren Verfahrens zunächst wiederholt mit 60%-igem Alkohol bei Zimmertemperatur digeriert und die vereinigten Auszüge mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das erste Krystallisat wurde weiter aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 97° lag und die Eisenchloridreaktion ausblieb. Der bei der Extraktion mit verdünntem Alkohol bleibende Rückstand wurde wiederholt aus 96%-igem Alkohol umgefällt, wodurch der Schmelzpunkt auf 92—93° steigt. Wird nunmehr das Oxim aus Benzin (Sdp. 80°) und schließlich aus Methanol fraktioniert krystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt auf 96,5°; die $FeCl_3$-Reaktion bleibt stark positiv. Das Oxim enthält

[1]) J. chem. Soc., London **125**, 2297 (1924).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 928 (1918).
[3]) C. **1929**, II, 570.
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 652 (1930).

jetzt aber immer noch geringe Mengen des Isomeren, wie das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd erkennen läßt.

Bestimmung der p_H-Werte der beiden Oxime (ausgeführt von Herrn Dr. W. Brecht):

	n-Oxim	h-Oxim
1,25%-ige Lösung in Methanol . . .	5,58 p_H	5,98 p_H
0,625 „ „ „ „ . . .	5,45 „	5,74 „
0,313 „ „ „ „ . . .	5,14 „	5,22 „

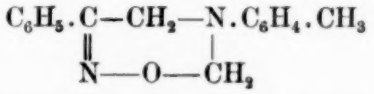
Als n-Oxim ist das vom Schmp. 97° bezeichnet, das die Fe-Reaktion nicht gibt. Die p_H-Werte des Isomeren liegen in Wirklichkeit wohl etwas höher, da, wie oben bemerkt, das Präparat nicht ganz einheitlich zu erhalten ist. Während das reine Oxim vom Schmp. 97°, das sich bei der Beckmannschen Umlagerung als die syn-Methylform erwiesen hatte (a. a. O.), mit Benzaldehyd in nahezu quantitativer Ausbeute das Oxdiazin vom Schmp. 141° liefert, bekommt man aus dem vermeintlich einheitlichen Präparat vom Schmp. 96,5° mit Benzaldehyd immer noch ein Gemisch von Imidazol mit wenig Oxdiazin (etwa 5%), worauf der unscharfe Schmelzpunkt schon hindeutet. Die Trennung läßt sich hier mittels Eisessig durchführen, der bei Zimmertemperatur nur das Imidazol vom Schmp. 196° aufnimmt. Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der Schmelztemperaturen beobachteten wir bei allen Kondensationsprodukten der Phenacyl-arylamin-oxime mit Benzaldehyd; die Oxdiazine schmelzen durchweg unter 150°, die Imidazole etwa 50° höher. Bezüglich der Umwandlung des Oxdiazins in das Oximidazol[1]) in absolutem Eisessig ist zu ergänzen, daß diese sich restlos nur vollzieht, wenn die Lösung etwa 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt wird. Das durch Wasser gefällte Produkt löst man zweckmäßig in wenig Chloroform und fügt das gleiche Volumen Alkohol hinzu, worauf das Imidazol vollkommen rein in farblosen Nadeln auskrystallisiert.

Das Diphenyl-p-tolyl-imidazol konnte weder mit Dimethylsulfat noch mit Diazomethan in Reaktion gebracht werden; die Prüfung nach Tschugaeff-Zerewitinoff mit Magnesiummethyljodid ergab, daß die Verbindung labilen Wasserstoff nicht besitzt. Die früher angenommene Formel des Imidazols[2])

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 657 (1930).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1817 (1931).

ist also durch die der N-oxo-Verbindung zu ersetzen, wie eingangs angegeben.

Die gleichen Verhältnisse wie bei der Kondensation der beiden Phenacyl-p-toluidin-oxime mit Benzaldehyd ergaben sich bei der Einwirkung von Formaldehyd, die auch ohne Wärmezufuhr sich glatt vollzieht. Man gibt zur alkoholischen Lösung der Oxime 40%-ige Formaldehydlösung im Überschuß, worauf nach kurzer Frist die Abscheidung der Kondensationsprodukte beginnt. Das reine Oxim vom Schmp. 97° lieferte das Oxdiazin

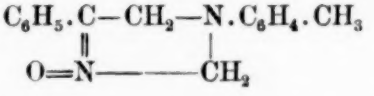


in Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 105°.

2,856 mg Subst.: 0,285 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,25

Aus dem unreinen (vgl. oben) Oxim vom Schmp. 92—93° entstand ein Gemenge von Oxdiazin und N-oxo-Imidazol, wie schon der ganz unscharfe Schmelzpunkt erkennen ließ. Eine Trennung mittels Eisessig ließ sich hier nicht erreichen, da beide Verbindungen in diesem zu leicht löslich; doch führte fraktioniertes Lösen mit Alkohol, von dem das Oxdiazin erheblich leichter aufgenommen wird, zum Ziel. Aus einer Lösung in Chloroform–Alkohol krystallisierte in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 223,5° das Oxo-imidazol



4,064 mg Subst.: 0,407 ccm N (19,5°, 741 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,17

Die Eisenchloridreaktion. Während das syn-Methyloxim vom Schmp. 97° sich ganz indifferent zeigt, wird die anti-Form durch alkoholische $FeCl_3$-Lösung intensiv rot gefärbt. Am schärfsten ist die Probe, wenn man das fragliche Oxim pulverisiert auf Filtrierpapier bringt und mit 1—2 Tropfen einer 5%-igen alkoholischen Eisenchloridlösung übergießt. Bei positiver Reaktion färbt sich die Substanz dunkel- bis schwarzrot, während die Lösung blutrot ausläuft. Gibt man zur

Lösung des anti-Oxims (96,5°) in abs. Alkohol etwas mehr als die äquimolekulare Menge Eisenchlorid, so behält die entstandene dunkelrote Lösung zunächst ihre Farbe bei; fügt man aber Wasser zu der Flüssigkeit, so geht die Farbe langsam in Rotbraun bis schließlich in Gelbbraun über und gleichzeitig beginnt ein feinkrystallines Pulver auszufallen, das durch Waschen mit Wasser und Alkohol von gefärbten Bestandteilen befreit wird. Das Produkt wird nur von Eisessig und Pyridin in größerer Menge aufgenommen. Aus Pyridin, in dem es in der Wärme ziemlich leicht löslich, fällt es auf Zusatz von Alkohol oder Wasser als farbloses Krystallpulver an, aus siedendem Eisessig in zu Büscheln vereinigten spießigen Krystallen, die bei 225° u. Zers. schmelzen; das Umkrystallisieren aus Eisessig ist aber mit erheblichen Verlusten verbunden. Es liegt das Dehydro-phenacyl-p-toluidin-oxim vor, zu dessen Darstellung man das Oxim, das unbeschadet noch von dem Isomeren enthalten kann, in Alkohol löst, die $1\,^1/_2$-fache Gewichtsmenge Eisenchlorid zugibt, kurze Zeit bei 60° erwärmt und nun mit etwa $^1/_3$ Volumen Wasser verdünnt. Aus der mißfarbig braungelben Lösung fällt nun das Oxydationsprodukt als Krystallmehl nieder. Die Ausbeute beträgt etwa 50% des Oxims. Das Dehydro-p-toluidin-oxim entsteht auch durch Autoxydation; bleiben Lösungen des Oxims längere Zeit offen stehen, so fällt es als feines Krystallgerinsel nieder, tritt deshalb auch häufig als Verunreinigung des Oxims auf. Ferner kann es durch Oxydation der alkoholischen Lösung des Oxims mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Salzsäure in allerdings mangelhafter Ausbeute gewonnen werden. Endlich wurde es gefunden bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das anti-Oxim[1]) in gut gekühlter, ätherischer Lösung. Man gießt die Flüssigkeit nach einiger Zeit auf Eisbrei, hebt die Ätherschicht ab und neutralisiert mit Soda. Dabei scheidet sich das auch in Äther schwer lösliche Dehydro-oxim als farbloses, mikrokrystallines Pulver ab. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb neben einem braungelben Öl eine krystalline Base in geringer Menge zurück, die nicht weiter

[1]) Das früher [Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 654 (1930)] aus den Oximgemisch (sogenannte n-Oxim) erhaltene Produkt vom Schmp. 222° war zweifellos das Dehydro-oxim.

untersucht wurde, nachdem als Reaktionsprodukt bei weitem das Dehydro-oxim überwiegt.

4,442 mg Subst.: 12,243 mg CO_2, 2,49 mg H_2O. — 3,653 mg Subst.: 0,396 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{15}H_{14}ON_2$	Ber.	C 75,63	H 5,88	N 11,76
	Gef.	„ 75,13	„ 6,27	„ 11,92

Mikro-Mol.-Gew. nach der Siedemethode im Apparat von A. Rieche. Lösungsmittel Benzol.

10,95, 11,05 mg Subst: $\Delta = 0{,}044°$, $0{,}045°$.

$C_{15}H_{14}ON_2$	Ber. M 238	Gef. M 245, 242

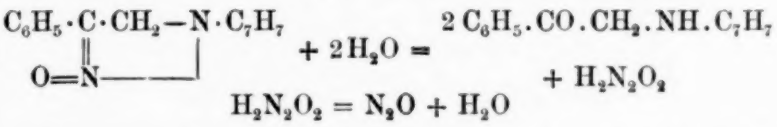
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs:

Blindversuch: 2 ccm Grignard-Reagens, 10 ccm Anisol. Gef. 4,6 ccm CH_4 (24°, 736 mm).

Hauptversuch: 51 mg Substanz, 10 ccm Anisol, 2 ccm Grignard-Reagens.

Gef. 8 ccm CH_4 − 4,6 ccm = 3,4 ccm CH_4 (24°, 736 mm), reduziert auf 0° und 760 mm: 2,95 ccm CH_4. Ergebnis: 0,61 akt. H.

Wie einleitend bemerkt, ist dies Ergebnis auf eine partielle Enolisierung der Verbindung zurückzuführen. Das Dehydro-oxim bildet im Gegensatz zum Oxim entsprechend der angegebenen Formel kein Nitrosamin mehr und zeigt weder basische noch saure Eigenschaften; wird es mit verd. Schwefelsäure gekocht, so geht der größte Teil in Lösung, aus der mit überschüssigem Ammoniak ein gelber Niederschlag fällt, der nach zweimaligem Umkrystallisieren glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 131° liefert; diese erwiesen sich identisch mit Phenacyl-p-toluidin. Vermutlich handelt es sich um eine hydrolytische Aufspaltung des Dehydrooximringes nach:



$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$$

Reduktion des Dehydrooxims: 1 g wird in Eisessig fein suspendiert und unter Kühlung mit Leitungswasser langsam Zinkstaub unter Schütteln eingetragen, bis die Substanz vollends in Lösung gegangen. Wird nunmehr das Filtrat vom überschüssigen Zinkstaub mit reichlich Wasser verdünnt, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol fast farblose, feine Nädelchen bildet,

die bei 191—192° u. Zers. zu einem gelbroten Öl schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Der Körper reagiert basisch und bildet ein salzsaures Salz, das aus Alkohol–Äther in glänzenden Nadeln krystallisiert, die sich über 238° zersetzen. Das Dehydrooxim hat bei der Reduktion seinen Sauerstoff abgegeben:

2,952 mg Subst.: 0,333 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{15}H_{14}N_2$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,53

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

9,5 mg Subst. in 103,9 mg Borneol: $\Delta = 15{,}1°$.

Ber. M 222 Gef. M 216

Versuch zur Darstellung eines Fe-Komplexsalzes des Phenacyl-p-toluidin-oxims (anti-Form). 1 g Oxim wurde in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst und mit 2 g Eisenchlorid in 2 ccm abs. Alkohol sowie 1 ccm einer konz. alkoholischen Lösung von Ammoniumacetat versetzt. Darauf setzten sich bald rotbraune Krystalle ab, die in Wasser, Alkohol–Chloroform unlöslich, beim Behandeln mit verd. Salzsäure entfärbt werden und sich identisch erwiesen mit dem Dehydrophenacyl-p-toluidin-oxim.

Kobaltkomplexsalz. Bringt man das anti-Oxim in konz. abs. alkoholischer Lösung mit ebensolcher Lösung von Kobaltchlorür zusammen, so schlägt die blaue Farbe der Kobaltlösung sofort in Grün um; nach einiger Zeit kommen lebhaft glänzende, grüne Krystallblättchen zur Abscheidung. Sie lassen sich aus siedendem abs. Alkohol umkrystallisieren; beim Erhitzen färben sie sich gegen 225° dunkelbraun und zersetzen sich bis 240° langsam unter Schwarzfärbung. Das Komplexsalz ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, von Dioxan wird es dagegen leicht aufgenommen; diese grüne Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser braun, indem der Komplex, der empfindlich gegen Wasser, zerfällt. In der wäßrigen Lösung ist Chlorion nachzuweisen:

4,24 mg Subst.: 0,345 ccm N (22°, 736 mm). — 0,1011 g Subst. enthielten 9,5 mg Co.

$(C_{15}H_{15}ON_2)_2CoCl_2$ Ber. N 9,21 Co 9,77 Gef. N 9,20 Co 9,4

Die Benzoylierung der beiden Oxime nach Schotten-Baumann führt zu dem gleichen Produkt, das sich als das Dibenzoylderivat des Phenacyl-p-toluidin-oxims erwies. Es krystallisiert aus Alkohol, in dem es in der Wärme ziemlich leicht löslich, in hübschen, glasglänzenden, wasserhellen Prismen. Schmp. 134° ohne Zersetzung.

4,904 mg Subst.: 0,279 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{29}H_{24}O_3N_2$ Ber. N 6,25 Gef. N 6,37

Die gleiche Benzoylverbindung entsteht bei der Benzoylierung sowohl des Oxdiazins (aus dem syn-Oxim) als auch des Imidazols (aus dem anti-Oxim); in beiden Fällen macht sich bei der Operation sofort die Abspaltung von Benzaldehyd bemerkbar.

Nimmt man die Benzoylierung in Pyridin vor und verwendet dabei nur 1 Mol Benzoylchlorid (mit etwa 50% Überschuß), so erhält man aus beiden Oximen die gleiche Monobenzoyl-Verbindung. Sie krystallisiert aus Alkohol ebenfalls in wasserhellen Prismen, die bei 174,5° unter Blasenwerfen zu einem braunem Öl schmelzen. Da die Verbindung kein Nitrosamin mehr bildet, kommt ihr die Formel

$$C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.\overset{1}{N}(CO.C_6H_5).C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$$

zu; dieser Konstitution entsprechend, zeigt das Benzoylderivat noch basische und saure Eigenschaften.

5,888 mg Subst.: 0,433 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,16 Gef. N 8,25

Dieses Monobenzoylderivat entsteht auch bei der Verseifung der Dibenzoylverbindung mit 2 n-Lauge; man erhitzt mit der Lauge bis Lösung erfolgt und fällt das Verseifungsprodukt durch Ansäuern mit Essigsäure. Durch hydrolytische Spaltung mittels Salzsäure läßt sich auch die letzte Benzoylgruppe entfernen. Wir haben diesen Vorgang etwas näher verfolgt, um Aufschluß über die Konfiguration des den Benzoylverbindungen zugrunde liegenden Oxims zu bekommen. Kocht man die Monobenzoylverbindung mit alkoholischer Salzsäure (12%-ig) — von wäßriger Säure wird die Substanz zu schwer

aufgenommen — einmal auf, so erhält man beim Fällen durch reichlich Wasser und Neutralisieren mit Ammoniak das Verseifungsprodukt als gelbes Öl, aus dem wir die gelben Blättchen des Phenacyl-p-toluidins (auch identifiziert als Phenylhydrazon) isolieren konnten; der Spaltungsprozeß hatte also auch die Oximgruppe ergriffen. Nunmehr wurde bei einem weiteren Versuch die Benzoylverbindung mit kalter alkoholischer Salzsäure übergossen, worauf innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgte. Um entstandenes Oxim als Salz zur Abscheidung zu bringen, wurde die Lösung mit reichlich Äther versetzt. Da keine Trübung erfolgte, wurde die Flüssigkeit mit Wasser durchgeschüttelt und die ätherische Schicht abgehoben; sie enthielt eine geringe Menge unveränderte Benzoylverbindung. Nunmehr wurde die wäßrige Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Äther extrahiert; dieser Auszug hinterließ beim Verdunsten ein farbloses Öl; Isoxim war in ihm jedenfalls nicht enthalten, da die Reaktion mit Eisenchlorid ausblieb. Um vorhandenes Oxim herauszulösen, wurde das Öl nunmehr mit verd. Natronlauge behandelt, nach Entfernung des nicht gelösten Anteils die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert, die entstandene Fällung durch die eben erforderliche Menge Alkohol in Lösung gebracht und einige Tropfen Formalinlösung zugefügt. Nach kurzer Frist kamen jetzt flimmernde Blättchen zum Vorschein, die sich identisch erwiesen mit dem aus dem syn-Oxim (Schm. 97°) und Formaldehyd entstehenden Phenyl-p-tolyl-oxdiazin (oben S. 11) (Mischschmp. 105°). Damit war der Nachweis erbracht, daß die fraglichen Benzoylverbindungen der syn-Methyl-Form des Phenacyl-p-toluidin-oxim angehören. —

Beim Phenacyl-anilin-oxim fanden wir ähnliche Verhältnisse wie bei dem p-Toluidinderivat. Die Isomeren zeigen so geringe Unterschiede in der Löslichkeit, daß eine vollkommene Trennung sich nicht erreichen ließ. Das Rohprodukt der Oximierung schmilzt zwischen 90—100°. Durch Digerieren mit 70%-igem Alkohol bei 30—40° verbleibt ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98—105° schmilzt. Durch Wiederholen der Operation und mehrmaliges Umkrystallisieren gewinnt man schließlich in glasglänzenden, rautenförmigen, farblosen Tafeln ein Oxim, das bei 106—107°

schmilzt und frei von dem Isomeren ist, da es die Eisenchloridreaktion nicht mehr gibt. Es liegt die syn-Form

$$C_6H_5.C(=N.OH)—CH_2—NH.C_6H_5$$

vor[1]). Der alkoholische Auszug des Rohproduktes gibt starke Rotfärbung mit $FeCl_3$; durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren konnte schließlich das Isomere in farblosen Nädelchen vom Schmp. 90—94° erhalten werden, denen aber immer noch geringe Mengen der derben Kryställchen der syn-Form beigemengt waren. Diese früher (a. a. O.) nicht gefundene anti-Form entsteht in sehr geringer Menge. — Die Oximierung des Phenacyl-methylanilins führt ebenfalls zu einem Gemisch der beiden isomeren Oxime, deren Trennung die gleiche Schwierigkeit bot. Das Rohprodukt gibt hier keine Reaktion mit Eisenchlorid.

Die isomeren Oxime des Phenacyl-p-anisidins

Mit Rob. Reichold

Darstellung: 10 g Phenacyl-p-anisidin[2]) in 100 ccm Alkohol, 4,5 g salzsaures Hydroxylamin in 20 ccm Wasser und 10 g Natriumacetat werden etwa 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung von abgeschiedenem Natriumchlorid abgegossen und über Nacht stehen gelassen; das dabei auskrystallisierte Oximgemisch (1. Fraktion) ist schon stark angereichert an h-Oxim, da dieses in Alkohol erheblich schwerer löslich ist wie das Isomere. Es wird behufs Trennung der Isomeren bei 30—40° mit 70%-igem Alkohol digeriert, wobei das n-Oxim in Lösung geht. Der Rückstand wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt auf 125° gestiegen; man hat dann das reine h-Oxim in feinen, seidenglänzenden Nadeln in Händen. Es konnte zu etwa 9 % aus dem Oximgemisch isoliert werden. Die Eisenchloridreaktion ist stark positiv. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Methanol und Alkohol, löslich in Äther, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in

[1]) Vergl. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 658 (1930).

[2]) J. prakt. Chem. [2] **83**, 444 (1911). Das Aminoketon ist nur in ganz reinem Zustand längere Zeit haltbar.

Petroläther, kaum löslich in Wasser. Das 2. und 3. Krystallisat aus der Oximierungsflüssigkeit enthalten nur noch wenig von dem h-Oxim, das in der eben angegebenen Weise isoliert werden kann; in den Restmutterlaugen findet man — namentlich nach längerem Stehen — das durch Autoxydation entstandene, in Alkohol sehr schwer lösliche Dehydro-phenacyl-p-anisidin-oxim, vom Schmp. 223° (vgl. unten).

Analyse des h-Oxims:

4,071 mg Subst.: 0,386 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,94 Gef. N 10,76

Das n-Oxim vom Schmp. 86° gewinnt man aus den alkoholischen Auslaugungen des Rohproduktes der Oximierung durch Einengen und Verdünnen mit Wasser; es wird so oft mittels Benzol–Petroläther oder Alkohol fraktioniert gelöst und krystallisiert, bis die Eisenchloridreaktion nicht mehr auftritt. Das n-Oxim ist in allen Solventien erheblich leichter löslich wie das Isomere; aus Methanol wie aus Äthylalkohol krystallisiert es in großen, glasglänzenden, wasserhellen, flachen Stäben, bei schnellerem Abscheiden in farblosen, derben Nadeln.

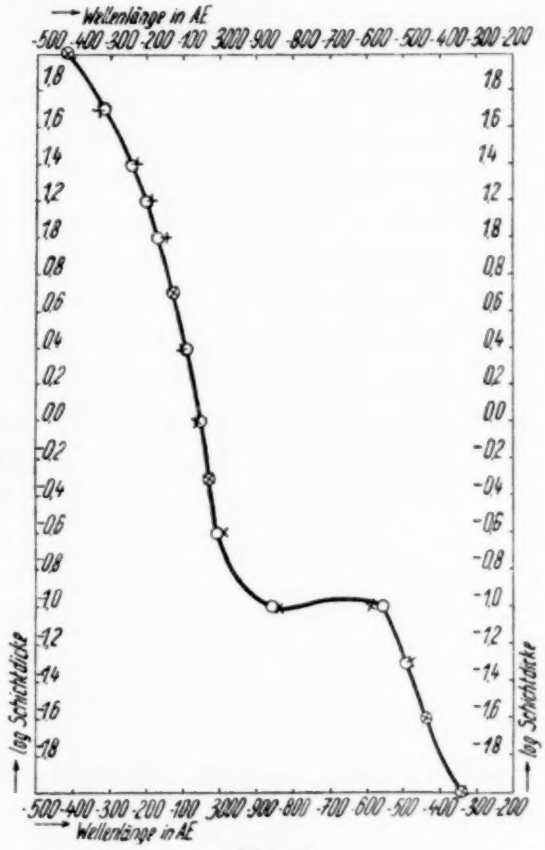
4,59 mg Subst.: 0,441 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,94 Gef. N 10,9

Das folgende Diagramm verdanken wir der Güte des Herrn Dr. O. Steeger im hiesigen Institut; es zeigt, daß die beiden Oxime Unterschiede der Absorption im Ultraviolett nicht erkennen lassen. — Alle Versuche das eine Isomere in das andere umzuwandeln, führten zu keinem positiven Ergebnis. Das n-Oxim zeigte in siedender alkoholischer Lösung, auch wenn sie mit Essigsäure oder mit Lauge versetzt war, keine Veränderung. Auch die Hydrochloride der beiden Isomeren, die durch Einleiten von Salzsäure in die ätherischen Lösungen gewonnen wurden, lieferten die Oximbasen unverändert zurück. Beim Erhitzen im Schmelzfluß schien beim n-Oxim nach dem Auftreten einer schwachen Eisenchloridreaktion eine partielle Umlagerung in das h-Oxim eingetreten zu sein, jedoch in so geringem Betrage, daß letzteres in Substanz nicht zu fassen war.

Der Beckmannschen Umlagerung ist nur das n-Oxim zugänglich. In die ätherische Lösung von 3 g n-Oxim wurden

bei -10^0 8 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit noch etwa 20 Minuten lang geschüttelt worden, wurde sie auf Eis gegossen und mit Soda neutralisiert. Das im Äther abgeschiedene, bald erstarrende Öl lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, glänzende Blättchen, die



Absorptionskurve
(quantitativ)
+++ h-Form
○○○ n-Form
Phenacyl-p-anisidin-oxim
1%-ige Lösung

Abb. 1

sich in Alkohol wie in Wasser bei Siedetemperatur lösten, bei 216° schmolzen und das Hydrochlorid des Methoxyanilido-acetanilid

$$CH_3O.C_6H_4.\overset{1}{\underset{4}{NH}}.CH_2.CO.NHC_6H_5$$

darstellen. Die zugehörige Base schmilzt bei 57°; von dieser wurde noch ein Teil in der ätherischen Schicht (vgl. oben) gefunden.

Analyse des Hydrochlorids:

6,061 mg Subst.: 0,546 ccm N (23,5°, 731 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ (HCl) Ber. N 9,57 Gef. N 9,77

Nach dem vorliegenden Ergebnis besitzt das n-Oxim die syn-Methylkonfiguration

$$C_6H_5.C(=N.OH).CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$$

Bei dem gleichen Umlagerungsversuch wurde aus h-Oxim im wesentlichen das Dehydrooxim vom Schmp. 223° erhalten.

Die Kondensation mit Aldehyden ergab bei dem n-Oxim ausschließlich das entsprechende Oxdiazin, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute und ebenso beim h-Oxim das N-Oxo-imidazol. Damit ist entgegen der früheren Vermutung[1]) festgestellt, daß bei dem Kondensationsprozeß eine Umlagerung der Oxime von einer Konfiguration in die andere nicht stattfindet.

n-Oxim und Benzaldehyd: Das Oxim wurde in wenig Alkohol gelöst, Benzaldehyd im Überschuß (etwa 20%) zugegeben und die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten beginnt das Oxdiazin

$$C_6H_5.C(=N-O-CH.C_6H_5)-CH_2-N.C_6H_4.OCH_3$$

in Krystallnadeln auszufallen. Bei einer restlosen Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit wurde das Oxdiazin in einer Ausbeute von 96,5% der theoretischen gewonnen. Das Rohprodukt schmolz unscharf gegen 144°; die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt konstant bei 145°. In Benzol und Dioxan in der Wärme leicht löslich, in Alkohol erheblich schwerer, sehr leicht in Chloroform, kaum löslich in Wasser und Petroläther, auch schwer in Äther und Aceton. Weder basische noch saure Eigenschaften sind zu erkennen.

6,406 mg Subst.: 0,468 ccm N (13°, 728 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,3

h-Oxim und Benzaldehyd. Die Kondensation zum Oxo-imidazol

$$O=C(-N-CH.C_6H_5)-CH_2-N.C_6H_4.OCH_3$$

wurde eingeleitet, wie oben beim n-Oxim angegeben; sie geht

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1817 (1931).

übrigens in beiden Fällen auch ohne Wärmezufuhr vor sich, wobei dann das h-Oxim etwas träger zu reagieren scheint. Das Imidazol entsteht in fast quantitativer Ausbeute (96,5 %). Aus Alkohol, in dem es leichter löslich ist wie das Oxdiazinderivat, krystallisiert es in farblosen Nädelchen vom Schmp. 199°; im übrigen zeigt es ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Oxdiazin. Die Verbindung ist weder basisch noch sauer; bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

3,286 mg Subst.: 0,227 ccm N (13°, 728 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 7,9

Das Imidazol verliert unter der Einwirkung von alkoholischer Lauge 1 Mol. Wasser. 2 g Imidazol wurden in 30 ccm Alkohol unter Zusatz von 5 ccm 50 %-iger Kalilauge 10 Minuten lang bei 60° erwärmt, wobei die Substanz in Lösung geht. Aus der Lösung wird durch Wasser ein gelbliches, bald erstarrendes Öl gefällt. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Substanz in der Wärme leicht löslich, wurden farblose Nadeln vom Schmp. 109—110° erhalten.

2,656 mg Subst.: 0,21 ccm N (21°, 736 mm).

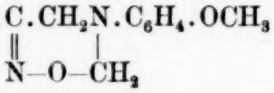
$C_{22}H_{18}ON_2$ Ber. N 8,6 Gef. N 8,72

Wird das Oxdiazin in der 10-fachen Gewichtsmenge abs. Eisessigs (durch wiederholtes Ausfrieren gewonnen) $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, so lagert es sich in das Imidazol um. Man fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser, nimmt es nach dem Trocknen in Chloroform auf und läßt nach Zusatz von dem gleichen Volumen Alkohol das Chloroform abdunsten; dabei krystallisiert das Imidazol in wasserhellen Nadeln vom Schmp. 199° aus. Dem vorliegenden Vorgang entsprechend, vollzieht sich die Kondensation des n-Oxims mit Benzaldehyd in Eisessig nicht zum Oxdiazin, sondern direkt zum Imidazolderivat. Man erhitzt die Lösung der Komponenten in Eisessig 10 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad und fällt dann das Kondensationsprodukt durch Wasser; es fällt dabei zunächst ölig aus und wird in der oben angegebenen Weise aus Chloroform–Alkohol krystallin gewonnen. Der Prozeß verläuft allerdings nicht glatt; aus 10 g n-Oxim wurden nur 6 g Imidazol in reiner Form erhalten.

Kondensation der beiden Phenacyl-p-anisidin-oxime mit Formaldehyd

Der Prozeß verläuft leicht und glatt ohne Wärmezufuhr.

1. n-Oxim und Formaldehyd. Das Oxim wurde in wenig Alkohol mit 40%-iger Formalinlösung in reichlichem Überschuß versetzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt das Oxdiazin

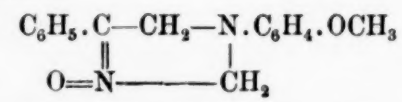


sich auszuscheiden. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 127° schmelzen. In Alkohol wie in Benzol ziemlich schwer löslich. Ausbeute quantitativ.

3,590 mg Subst.: 0,332 ccm N (14°, 728 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,5

2. h-Oxim und Formaldehyd. Unter den gleichen Bedingungen wie beim isomeren Oxim entsteht hier das Phenyl-anisyl-oxo-imidazol:



Es fällt in farblosen, seidenglänzenden, feinen, verfilzten Nadeln an, die in Alkohol, Benzol ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 187°. Ausbeute quantitativ.

3,079 mg Subst.: 0,287 ccm N (14°, 728 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,6

Oxydation mit Eisenchlorid

Während das n-Oxim durch Eisenchlorid auch bei längerem Verweilen in alkoholischer Lösung kaum angegriffen wird, gibt das Isomere sofort eine dunkelrote Färbung. Läßt man die mit der gleichen Gewichtsmenge Eisenchlorid versetzte alkoholische Lösung des Oxims, nachdem man noch $^1/_3$ Volumen Wasser hinzugefügt, einige Zeit stehen, so scheidet sich das Oxydationsprodukt, das Dehydrooxim, als feinkrystallines Produkt ab, das von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird mit Ausnahme von Pyridin und Eisessig; aus den heißen Lösungen in letzteren kommt es beim Verdünnen mit etwas Wasser als Krystallpulver zur Abscheidung,

aus Eisessig lassen sich auch derbere Krystalle erhalten. Nach 2—3-maligem Umfällen schmilzt die Substanz bei 223° u. Zers.

7,969 mg Subst.: 20,775 mg CO_2, 3,85 mg H_2O[1]). — 6,52 mg Subst.: 0,626 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 70,86	H 5,5	N 11,02
	Gef.	„ 71,1	„ 5,4	„ 10,9

Kobaltkomplexsalz: 0,2 g h-Oxim werden in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst und mit 0,2 g Kobaltchlorür ebenfalls in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Das anfallende Salz läßt sich aus siedendem Alkohol umkrystallisieren und wird dabei in glänzenden, grünen Blättchen erhalten, die sich gegen 225° unter Braunfärbung zersetzen. Durch Wasser wird der Komplex unter Braunfärbung zerlegt.

Benzylierung der beiden Phenacyl-anisidin-oxime in alkalischem Medium

5 g n-Oxim wurden in 10 ccm alkoholischem Kali (mit 2,2 g KOH) gelöst und 5 g Benzylchlorid (2 Mol.) zugesetzt, wobei die Lösung sich leicht erwärmt und bald ein gelbes Öl zur Abscheidung kommt. Die Flüssigkeit blieb noch mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen; dann wurde das ölige Reaktionsprodukt mit Wasser vollends ausgefällt. Aus der alkoholischen Lösung des Öls erhält man die Benzylverbindung in zu Drusen verwachsenen, farblosen Nädelchen, die in reinem Zustand bei 58° schmelzen; in der Mutterlauge blieb ein nicht unbeträchtlicher Teil eines Öls zurück, das nicht mehr zur Krystallisation zu bringen war. Das krystalline Produkt zeigt weder saure noch basische Eigenschaften, ist indifferent gegen salpetrige Säure und besitzt keinen aktiven Wasserstoff mehr; daraus war zu schließen, daß die Dibenzylverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CH_2.N(.CH_2.C_6H_5).C_6H_4.OCH_3 \\ \quad\quad\| \\ \quad\quad NO.CH_2.C_6H_5 \end{array}$$

entstanden, womit auch der N-Gehalt übereinstimmt.

5,313 mg Subst.: 0,301 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{29}H_{28}O_2N_2$	Ber. N 6,42	Gef. N 6,35

[1]) Ausgeführt von Herrn Dr. Karlhugo Küspert.

Das h-Oxim gibt unter den gleichen Bedingungen ein Dibenzylderivat in farblosen Nadeln, die, 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 99° schmelzen und in Alkohol schwerer löslich sind wie das Isomere. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. Weder basisch noch sauer, bildet kein Nitrosamin.

4,335 mg Subst.: 0,264 ccm N (25°, 734 mm).

$C_{29}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 6,42 Gef. N 6,61

Oximierung des Phenacyl-benzyl-p-anisidin mit O-Benzyl-hydroxylamin

Darstellung des Aminoketons: Zu 10 g Benzyl-p-anisidin in 20 ccm Alkohol gießt man langsam die alkoholische Lösung (20 ccm) von 9,34 g Phenacylbromid (1 Mol.), so daß die Temperatur 15° nicht übersteigt. Das entstandene Aminoketon schießt bald in gelblichen Nadeln an. Umkrystallisiert aus Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich, krystallisiert es in derben, hellgelben Nadeln, die bei 101—102° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Das Aminoketon wurde mit überschüssigem salzsaurem O-Benzylhydroxylamin und der doppelten Gewichtsmenge Natriumacetat in verd. alkoholischer Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Oxim fällt beim Verdünnen mit Wasser als bald erstarrendes, gelbes Öl aus, das sich als ein Gemisch der beiden isomeren Oxime erwies. Behufs Trennung der Isomeren wurde das Rohprodukt bei 30—40° mit abs. Alkohol digeriert; der dabei gelöste Anteil krystallisierte beim Abkühlen der Lösung in Nadeln vom Schmp. 88—92°; nach nochmaligem Umkrystallisieren schmolzen die Nadeln konstant bei 99° und erwiesen sich mit dem oben beschriebenen Dibenzylphenacyl-anisidin-h-oxim (Mischschmelzpunkt) identisch. Damit ist bewiesen, daß das h-Oxim bei der Benzylierung in der normalen Oximform reagiert hat, d. h. der O-Äther entstanden ist. Der beim Digerieren des Rohproduktes mit Alkohol zurückgebliebene Anteil (Schmp. 58—63°) lieferte beim fraktionierten Krystallisieren aus Alkohol zunächst noch ein Gemenge vom Schmp. 70—80°, dann ein solches mit

Schmp. 58—65°, aus dem nun durch weiteres Umlösen aus Alkohol ein Präparat gewonnen wurde, das sich identisch erwies mit dem Dibenzylderivat des Phenacyl-p-anisidin-n-oxim.

Eine Reihe von Versuchen, das Phenacyl-p-anisidin mit N-Benzylhydroxylamin in Reaktion zu bringen, blieb ohne positives Ergebnis.

Benzylierung der Phenacyl-p-anisidin-n-oxime ohne Alkali

Das n-Oxim wird in Alkohol mit der äquimolekularen Menge Benzylchlorid zusammengebracht und die Lösung einen halben Tag bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dabei setzt sich eine Krystallmasse zu Boden, die nach Waschen mit Wasser und verdünntem Alkohol glänzende, feine farblose Nadeln vom Schmp. 105° lieferte. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Äther. Ausbeute etwa 75% der berechneten. Da die Substanz sich in wäßriger Lauge löst, ist hier bei der Alkylierung die Oximgruppe intakt geblieben, der Benzylrest muß also am N des Anisidins sitzen:

$$C_6H_5.C(=N.OH)-CH_2.N(CH_2.C_6H_5).C_6H_4.OCH_3$$

6,185 mg Subst.: 17,29 mg CO_2, 3,60 mg H_2O [1]). — 5,925 mg Subst.: 0,420 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_2$	Ber.	C 76,4	H 6,47	N 8,10
	Gef.	„ 76,3	„ 6,5	„ 8,03

Aus dem h-Oxim wurde unter gleichen Bedingungen eine Monobenzylverbindung gewonnen, in der ebenfalls die Benzylgruppe den Imidwasserstoff ersetzt hat. Die Substanz (Nadeln) zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 118°. Ausbeute 60% der berechneten. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, ebenso in Alkalilauge.

6,441 mg Subst.: 0,480 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_2$	Ber. N 8,10	Gef. N 8,36

[1]) Analyse von Herrn Dr. Karlhugo Küspert.

Oximierung des Phenacyl-benzyl-p-anisidins

Das Keton wurde mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in verd. Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das durch Wasser in feiner Verteilung ausfallende Oximierungsprodukt wurde in Äther aufgenommen; der Auszug hinterließ beim Verdunsten des Äthers ein Haufwerk von Krystallnädelchen, die unscharf bei 90° bis 100° schmolzen und keine Eisenchloridreaktion zeigten. Leicht löslich in Natronlauge wie in siedendem Alkohol. Da es nicht gelang, eine Trennung des allem Anschein nach vorliegenden Gemisches in die beiden isomeren Oxime durchzuführen — die Löslichkeitsunterschiede sind zu gering —, haben wir folgenden Ausweg zur Identifizierung gewählt. Nachdem bei der Oximierung des Phenacyl-p-anisidins die isomeren Oxime im Verhältnis 8:1 anfallen, haben wir eine Mischung der beiden oben beschriebenen Oxime des Phenacyl-benzylanisidins n:h-Oxim = 8:1 hergestellt und mit dem erhaltenen Oximgemisch hinsichtlich seines Verhaltens beim Erhitzen verglichen; hierbei war ein Unterschied zwischen beiden Gemischen nicht zu erkennen, beide begannen bei 90° zu sintern, und bei 100° war klare Schmelze erreicht. Es ist danach wohl anzunehmen, daß in dem Oximierungsprodukt das vermutete Gemisch der beiden Oximisomeren vorliegt.

Herrn Dr. Wilh. Brecht verdanken wir folgende Bestimmungen der p_H-Werte der beiden Phenacyl-p-anisidin-oxime

Methanollösung	n-Oxim	h-Oxim
1,25%-ig	p_H = 6,13	6,81
0,625%ig	p_H = 5,86	6,46
0,3125%-ig	p_H = 5,50	6,07

Das Phenacyl-o-anisidin-oxim kann bei der Oximierung des Phenacyl-o-anisidins[1]) gleich als krystalliner, farbloser Körper zur Abscheidung, der die Eisenchloridreaktion und die mit Kobaltchlorür (Grünfärbung der alkoholischen blauen Kobaltlösung) nicht zeigte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden lebhaft glänzende, derbe Nädelchen vom Schmp. 129—130° erhalten.

[1]) J. prakt. Chem. [2] 83, 450 (1911).

Einfluß der Substitution in den Kernen des Phenacylrestes und des Arylamins

Mit Robert Reichold und Bruno Eckardt

Phenacyl-o-toluidin-oxime. Das Keton ist bisher noch nicht beschrieben; es ist unschwer aus Phenacylbromid und o-Toluidin zu gewinnen und fällt aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 91° an. Wenig haltbar; beim Lagern macht sich Isonitrilgeruch bemerkbar.

6,32 mg Subst.: 0,36 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{15}H_{15}ON$ Ber. N 6,22 Gef. N 6,36

Bei der Oximierung fiel nach beendeter Reaktion aus der Lösung mit Wasser ein Oxim aus, das mit Eisenchlorid nicht reagierte, während aus dem Filtrat auf weiteren Zusatz von Wasser ein öliges Produkt ausfiel, das die Rotfärbung mit Eisenchlorid gab.

Die 1. Fraktion scheidet sich aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich, in großen, derben Krystallen ab, die bei 92° schmelzen[1]). Nach dem Verhalten gegen Eisenchlorid liegt die den n-Oximen entsprechende Form (syn-Methyl-Konfiguration) vor. Deutlich zeigte sich der Einfluß des orthoständigen Methyls darin, daß auch bei stundenlangem Kochen der alkoholischen Lösung mit Benzaldehyd keine Kondensation erfolgte, sondern das Oxim unverändert zurückgewonnen wurde.

6,9 mg Subst.: 0,72 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,66 Gef. N 11,75

Aus der 2. Fraktion konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich in ganz geringer Menge ein Körper gewonnen werden, der aus Benzol in Nädelchen krystallisierte, die unscharf bei 63—66° schmolzen, leicht oxydabel waren und die Eisenchloridreaktion zeigten. Der N-Gehalt entsprach dem des Oxims, dem die anti-Konfiguration zukommen muß; der unscharfe Schmelzpunkt deutet aber darauf hin, daß dieses Oxim noch von dem Isomeren enthielt.

---

[1]) Aus Benzol und Petroläther setzen sich wasserhelle langgestreckte Prismen oder Säulen ab, die Krystallbenzol enthalten, das sie im Trockenschrank bei 60—70° bald abgeben.

4,14 mg Subst.: 0,43 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,66 Gef. N 11,71

Zur weiteren Orientierung über das Verhalten der orthosubstituierten Phenacyl-arylamine bei der Oximierung haben wir noch das Phenacyl-o-chloranilin herangezogen.

Bei der Darstellung des Aminoketons, die in bekannter Weise aus Phenacylbromid und o-Chloranilin erfolgte, machte sich die hemmende Wirkung des Orthosubstituenten durch sehr trägen Verlauf der Reaktion deutlich bemerkbar. Das Aminoketon fiel aus Chloroform–Alkohol in farblosen Blättern vom Schmp. 105° an. Die Oximierung verlief ziemlich glatt, auch quantitativ; das Rohprodukt gab keine Färbung mit Eisenchlorid, ebensowenig die Reaktion mit Kobaltchlorür; es konnte aus ihm nur ein Oxim gewonnen werden, das aus Alkohol in derben Nadeln oder Säulen krystallisiert. Schmp. 115°.

5,096 mg Subst.: 0,486 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{14}H_{13}ON_2Cl$ Ber. N 10,74 Gef. N 10,9

Bei dem Versuch einer Kondensation mit Benzaldehyd trat der Einfluß des Orthosubstituenten wieder in Erscheinung. Nachdem die alkoholische Lösung der Komponenten, der man zur Beschleunigung der Reaktion einen Tropfen Salzsäure zugefügt hatte, 2 Tage gestanden, war eine geringe Menge farbloser Nadeln vom Schmp. 104° auskrystallisiert. Da dieses Produkt sich jedoch stickstofffrei erwies, wurde es nicht weiter untersucht. Auch beim Zusammenschmelzen des Oxims mit Benzaldehyd konnte eine Abscheidung von Wasser nicht beobachtet werden; das orthoständige Chlor scheint hier die Kondensation also vollkommen zu verhindern. — Einige Versuche mit dem Phenacylmeta- und dem -para-Chloranilin zeigten, daß diese je 2 Oxime bilden, die sich ganz normal verhalten. Das Phenacyl-m-chloranilin wurde in farblosen Blättchen vom Schmp. 143° erhalten. Die Trennung der isomeren Oxime gestaltete sich sehr schwierig. Das n-Oxim bildet wasserhelle Säulen vom Schmp. 112°, das h-Oxim Nädelchen vom Schmp. 114°.

Das Phenacyl-p-chloranilin[1]) lieferte ein n-Oxim in Blättern vom Schmp. 115°, das h-Oxim in spießigen Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

[1]) Ber. dtsch. med. Ges. **30**, 574 (1897).

Beim m-Nitrophenacyl-o-toluidin ließen sich die isomeren Oxime unschwer in reinem Zustande erhalten, da das n-Oxim viel leichter löslich ist als das Isomere. Aus der Oximierungsflüssigkeit fällt zunächst das h-Oxim schon fast rein in orangeroten Krystallen an; aus dem Filtrat wurde dann durch Wasser der Rest des Reaktionsproduktes gefällt, dem das n-Oxim mittels Alkohol entzogen werden kann.

Das n-Oxim krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich, in gelben Nadeln vom Schmp. 150°.

3,9 mg Subst.: 0,505 ccm N (21°, 743 mm).

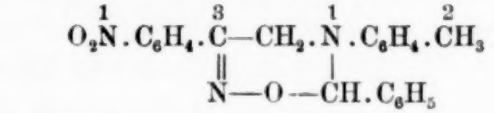
$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,73 Gef. N 14,7

Das h-Oxim fällt aus Alkohol in glänzenden, orangeroten Nadeln an, aus der farblosen Lösung in Benzol in orangeroten Blättern. Schmp. 178°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Wie das Isomere indifferent gegen Eisenchlorid.

3,45 mg Subst.: 0,45 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,73 Gef. N 14,81

Das n-Oxim liefert mit Benzaldehyd in siedendem Alkohol ein Kondensationsprodukt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 167°, während das h-Oxim unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Da die Konfiguration der beiden Oxime nicht feststeht, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob in dem Kondensationsprodukt ein Oxdiazin- oder ein Oxo-imidazol-Derivat vorliegt. Soweit jedoch ein Analogieschluß aus dem Verhalten der Oxime des m-Nitrophenacyl-p-toluidin und des m-Nitrophenacyl-p-anisidin (vgl. unten) erlaubt, entspricht das gelbe n-Oxim der syn-, das rote h-Oxim der anti-Form; somit dürfte das vorliegende Kondensationsprodukt das Oxdiazin



sein.

4,78 mg Subst.: 0,481 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 11,26 Gef. N 11,3

Nimmt man die Oxime in Essigsäureanhydrid (ohne Erwärmen) auf, läßt die Lösungen einige Stunden stehen, zerlegt dann das Anhydrid mit Wasser, so fällt aus beiden Lösungen

das gleiche Produkt an. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 180° und erwies sich als die Monacetylverbindung des Oxims.

3,56 mg Subst.: 0,412 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N_3$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,97

Erhitzt man dagegen die Oxime einige Minuten mit Essigsäureanhydrid, so erhält man aus beiden Isomeren die Diacetylverbindung. Schmp. 103°.

3,51 mg Subst.: 0,353 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{19}H_{19}O_5N_3$ Ber. N 11,38 Gef. N 11,27

Wir sehen also hier die analoge Erscheinung wie bei der Benzoylierung der Phenacyl-p-toluidin-oxime (vgl. oben).

Die Oxime des m-Nitrophenacyl-p-anisidins zeigen wieder ein ganz analoges Verhalten wie die des nicht nitrierten Ketons. Zur Gewinnung des Aminoketons wurde das in Alkohol schwer lösliche m-Nitrophenacylbromid in Chloroform aufgenommen und die alkoholische Lösung von p-Anisidin (2 Mol.) langsam eingegossen, wobei Erwärmung zu vermeiden. Beim Verdunsten des Chloroforms krystallisiert das m-Nitrophenacyl-p-anisidin in roten Blättchen aus. Schmp. 139°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. Ausbeute 90% der berechneten.

4,03 mg Subst.: 0,35 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 9,79 Gef. N 9,92

Das Oximierungsprodukt fällt beim Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser als rotes Öl an, das bald zu einem Gemisch von gelben und roten Krystallen erstarrt. Die entstandenen Oximisomeren lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen. Das n-Oxim krystallisiert aus Benzol–Petroläther in gelben Nadeln, die rein bei 126° schmelzen. Das h-Oxim bekommt man aus Alkohol in roten Blättchen vom Schmp. 138°; es gibt im Gegensatz zum Isomeren die Eisenchloridreaktion, und zwar als tief violette Färbung.

n-Oxim: 4,25 mg Subst.: 0,52 ccm N (21°, 741 mm). — h-Oxim: 3,71 mg Subst.: 0,462 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$ Ber. N 13,95 Gef. N 13,83, 14,07

Beide Oxime reagieren glatt mit Benzaldehyd bei Raumtemperatur.

Das n-Oxim liefert dabei das m-Nitrophenyl-p-anisyl-phenyl-oxdiazin in farblosen Nadeln vom Schmp. 132°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

4,46 mg Subst.: 0,42 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{22}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 10,79 Gef. N 10,69

Das h-Oxim wurde durch Benzaldehyd in das entsprechende Oxo-imidazol übergeführt; es bildet gelbliche Nadeln, die bei 206° schmelzen.

3,82 mg Subst.: 0,363 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{22}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 10,79 Gef. N 10,78

Bemerkenswert ist schließlich noch das Oximierungsprodukt des m-Nitrophenacyl-p-toluidin insofern, als aus ihm drei Isomere isoliert werden konnten. Als bei einem ersten Versuch das Aminoketon (gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 153°, schwer löslich in Alkohol) oximiert wurde, fielen aus der hellgelben, verdünnt alkoholischen Reaktionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser neben roten Krystallen farblose Nadeln an, die bei 88° schmolzen und sich bald in gelbe, dann orangefarbene Nadeln umwandelten. Leider war es trotz vieler Versuche nicht mehr möglich, dies farblose Produkt nochmals zu erhalten. Wir bekamen neben den roten Krystallen nur noch feine hellgelbe Nadeln, die die Tendenz haben in dunkel orangefarbene überzugehen. Die dunkelroten Krystalle ließen sich infolge ihrer geringeren Löslichkeit leicht abtrennen. Die reine hellgelbe Form fällt aus der alkoholischen Oximierungsflüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser und schnellem Abkühlen an und geht bei längerem Verweilen in der Lösung sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol und in der Schmelze in die beständige, bräunlich orangefarbene über; erstere schmilzt unscharf bei 113—115°, die beständige, orangefarbene bei 123°. Aus letzterer ließ sich die gelbe, labile Form nicht zurückgewinnen. Nachdem der ziemlich erhebliche Unterschied im Schmelzpunkt gegen Chromoisomerie spricht, wäre noch die Möglichkeit zu erwägen, daß die beiden Desmotropen (Oxim und Isoxim)

$$O_2N.C_6H_4.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_2NHC_7H_7 \quad \text{und} \quad O_2N.C_6H_4.\underset{\underset{H.N=O}{\|}}{C}.CH_2.NHC_7H_7$$

vorliegen. Mit dieser Annahme würde sowohl die leicht erfolgende Umwandlung der einen Form in die andere als auch die Bildung der gleichen Kondensationsprodukte mit Aldehyden vereinbar sein, wobei das Oxim in der syn-Methylkonfiguration in Reaktion tritt; dementsprechend sind sie auch indifferent gegen Eisenchlorid.

0,135 g Subst.: 0,314 g CO_2, 0,0634 g H_2O.

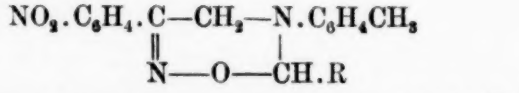
$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. C 63,15 H 5,26 Gef. C 63,43 H 5,43

Das h-Oxim fällt aus Alkohol in bräunlich roten Nadeln an, aus Benzol und Chloroform setzen sich glänzende derbe Kryställchen ab; in den genannten Solventien ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich, aber erheblich schwerer wie das Isomere. Schmp. 139°.

0,1548 g Subst.: 0,3594 g CO_2, 0,0744 g H_2O. — 2,64 mg Subst.: 0,343 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$	Ber.	C 63,15	H 5,26	N 14,72
	Gef.	„ 63,32	„ 5,38	„ 14,84

Die Kondensation mit Aldehyden verläuft bei beiden Oximen leicht und glatt bei Raumtemperatur in alkoholischer Lösung. Das n-Oxim gibt dabei in normaler Weise die entsprechenden Oxdiazine:



Das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd bildet hellgelbe Blätter oder Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 149,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol.

0,163 g Subst.: 0,386 g CO_2, 0,0762 g H_2O. — 2,4 mg Subst.: 0,304 ccm N (20,5°, 732 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N_3$	Ber.	C 64,64	H 5,05	N 14,14
	Gef.	„ 64,7	„ 5,23	„ 14,19

Acetaldehyd liefert ein Oxdiazin, das aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit in farblosen, glänzenden Blättchen anfällt; dieses Derivat erwies sich im Gegensatz zu den übrigen Oxdiazinen als außerordentlich unbeständig. Schon in siedendem Alkohol erfolgt der Zerfall des Molekel, die Lösung wird gelb, Acetaldehyd entweicht und beim Erkalten kommen die schön orangefarbenen Nadeln des Oxims zum Vorschein. Auch beim Erhitzen der Substanz vollzieht sich die Spaltung; der Körper

beginnt gegen 90° unter Gelbfärbung zu sintern und schmiltz unscharf gegen 92° zu einem gelben Öl.

2,38 mg Subst.: 0,284 ccm N (19°, 737 mm).

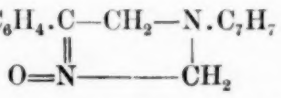
$C_{17}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 13,50 Gef. N 13,54

Das bei der Kondensation mit Benzaldehyd entstehende Derivat ist schwer löslich in Alkohol und schießt daraus in seidenglänzenden haarfeinen, verfilzten, farblosen Nadeln vom Schmp. 134° an. Es erleidet — typisch für diese Oxdiazine — beim Kochen mit 2 n-Lauge Hydrolyse unter Abspaltung des Aldehyds.

0,1468 g Subst.: 0,3812 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 3,52 mg Subst.: 0,353 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N_3$	Ber.	C 70,77	H 5,09	N 11,26
	Gef.	„ 70,82	„ 5,42	„ 11,38

Das h-Oxim gibt mit Formaldehyd das m-Nitrophenyl-p-tolyl-N-oxo-imidazol



Farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 225°.

3,28 mg Subst.: 0,412 ccm N (14°, 738 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,27

Mit Acetaldehyd das entsprechende Imidazolderivat in gelblichen Blättchen vom Schmp. 189°.

0,1343 g Subst.: 0,3236 g CO_2, 0,0674 g H_2O. — 4,12 mg Subst.: 0,5 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N_3$	Ber.	C 65,59	H 5,47	N 13,50
	Gef.	„ 65,72	„ 5,62	„ 13,61

Mit Benzaldehyd des m-Nitrophenyl-p-tolyl-phenyl-N-oxo-imidazol in gelben Krystallen vom Schmp. 224°.

3,64 mg Subst.: 0,363 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{22}H_{14}O_3N_3$ Ber. N 11,26 Gef. N 11,3

Die isomeren Oxime gaben wie die des m-Nitrophenacyl-p-anisidin mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur die gleiche Monoacetyl-, farblose Blättchen, Schmp. 218°, beim Kochen mit dem Anhydrid die gleiche Diacetyl-Verbindung, Blättchen vom Schmp. 105°.

Anilino-benzoin-oxime

Mit Bruno Eckardt

Das Aminoketon[1]), erhalten durch 6-stündiges Erhitzen von Benzoin mit Anilin im Rohr bei 200°, wurde in Methanol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat oximiert, wozu mehrstündiges Kochen erforderlich war. Das auf Wasserzusatz ölig anfallende Gemisch der Oxime wurde in wenig Methanol aufgenommen. Aus dieser Lösung kamen farblose Krystalldrusen zur Abscheidung, die unscharf gegen 153° schmolzen; in diesem Produkt liegt das Gemisch der beiden Isomeren vor, deren Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Methanol erfolgte. Das erheblich schwerer lösliche h-Oxim krystallisiert in farblosen Drusen, die in reinem Zustand bei 163° schmelzen. Löslich in warmem Methanol, leichter in Äthylalkohol und Benzol.

4,048 mg Subst.: 0,338 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{20}H_{18}ON_2$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,42

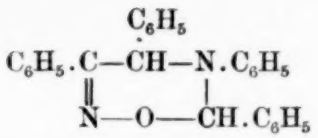
Das n-Oxim wird aus den Mutterlaugen des Isomeren gewonnen, ist schwerer rein zu erhalten und schmilzt dann bei 133°. Die Krystallform ist ähnlich der des Isomeren. Keine der beiden Formen gibt die Eisenchloridreaktion, trotz der nahen Verwandtschaft der einen mit dem entsprechenden Oxim des Phenacyl-anilins (vgl. oben).

3,57 mg Subst.: 0,295 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{20}H_{18}ON_2$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,46

Das n-Oxim vereinigt sich sehr leicht — ohne Wärmezufuhr — mit Benzaldehyd, während die h-Form erst beim Kochen (10 Minuten) der alkoholischen Lösung der Komponenten oder auf Zusatz von 1—2 Tropfen verd. Salzsäure in Reaktion tritt. Auffallenderweise ist in beiden Fällen das Kondensationsprodukt das gleiche; es muß bei dem Prozeß also Umlagerung einer Form in die andere erfolgen. Wie wir uns überzeugten, tritt jedoch in siedendem Alkohol, auch in Gegenwart von 1—2 Tropfen Salzsäure, eine Umlagerung der Oxime nicht ein. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß in dem Kondensationsprodukt das Tetra-phenyloxdiazin

[1]) K. Voigt, J. prakt. Chem. [2] **34**, 2 (1886).



vorliegt, da es sich so leicht aus der syn-Methyl-Form (n-Oxim) bildet und andererseits wie alle Oxdiazine durch Lauge in Oxim und Aldehyd gespalten wird, während durch verd. Schwefelsäure diese Hydrolyse nur schwer erfolgt. Nachdem wir das Verhalten der Isomeren erkannt hatten, haben wir unter Umgehung der mühsamen Trennung der Oxime das Rohprodukt der Oximierung (Schmp. 153°) für die Kondensation mit Benzaldehyd verwendet und wie beim h-Oxim behandelt, d. h. die noch warme alkoholische Lösung der Komponenten wurde mit 1—2 Tropfen Salzsäure versetzt und einmal aufgekocht. Nach dem Erkalten fällt dann langsam das Kondensationsprodukt aus. Das Oxdiazin ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol in der Wärme. Es krystallisiert in büschelartig verwachsenen, farblosen Nädelchen, die bei 250° ohne Zersetzung zu einem gelblichen Öl schmelzen.

4,567 mg Subst.: 0,297 ccm N (21,5°, 738 mm).

$C_{27}H_{22}ON_2$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,32

o-Amino-acetophenon-oxim

Mit Bruno Eckardt

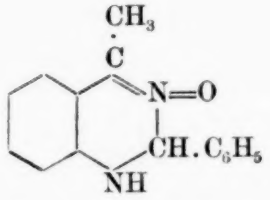
Gleich K. von Auwers und F. von Meyenburg[1]) sowie Meisenheimer, Senn und Zimmermann[2]) haben wir aus dem Keton nur ein Oxim erhalten. 20 g Aminoketon wurde in 50 ccm Alkohol aufgenommen, die konz., wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin ($1^1/_2$ Mol.) und der doppelten Menge Natriumacetat hinzugegeben und $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit fiel auf vorsichtigen Zusatz von Wasser das Oxim in feinen, verfilzten, farblosen Nadeln an, die den von früheren Autoren angegebenen Schmp. 108—109° zeigten[3]). Das Oxim gibt eine intensive Dunkelrotfärbung mit Eisenchlorid.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2373 (1891).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1739 (1927).

[3]) Das Oxim besitzt eine eigentümliche Reizwirkung auf die Haut; sie erscheint schwach gerötet und bleibt für mehrere Tage sehr druckempfindlich.

Einwirkung von Benzaldehyd. Verwendet man bei der Kondensation ganz reinen Aldehyd, so verläuft die Reaktion sehr langsam und mit quantitativ ungünstigem Ergebnis. Enthält dagegen der Aldehyd Benzoesäure, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute das 4-Methyl-3-oxo-2-phenyl-1,2-dihydro-chinazolin:



Das Chinazolinderivat krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelblichen Nadeln. Schmp. 166°. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Benzol und schwer in Äther. Es löst sich in verd. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe, beim Erhitzen dieser Lösung macht sich alsbald Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar; der Chinazolinring wird also leicht aufgespalten. Aus der ätherischen Lösung wird durch alkoholische Salzsäure das Hydrochlorid als gelber Niederschlag gefällt. Die sauren Eigenschaften des Oxims besitzt das Chinazolin im Einklang mit der angegebenen Konstitution nicht mehr. Ferner ergab auch die Prüfung nach Zerewitinoff mit Magnesiummethyljodid in Anisol, daß die Verbindung nur ein aktives Wasserstoffatom besitzt.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs:
Blindversuch: 2 ccm Grignardreagens; 10 ccm Anisol.
Gef. 4,5 ccm Methan (23°, 736 mm).
Hauptversuch: 36,4 mg Subst., 10 ccm Anisol, 2 ccm Grignardreagens.
Gef. 8,5 ccm Methan (23°, 736 mm).
Ergebnis: 8,5 − 4,5 = 4 ccm CH_4; reduziert auf 0° u. 760 mm = 3,56 ccm CH_4, d. i. 1,04 aktives H-Atom.

0,1498 g Subst.: 0,4161 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

$C_{15}H_{14}ON_2$ Ber. C 75,63 H 5,88 Gef. C 75,76 H 6,02

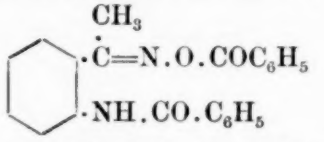
Nitrosamin. Das Chinazolin wird in essigsaurer, alkoholischer Lösung unter Kühlung mit überschüssigem Natriumnitrit (in wenig Wasser gelöst) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rot und nach kurzer Zeit fällt das Nitrosamin in gelben Nadeln vom Schmp. 109° (u. Zers.) aus; es gibt die Lieber-

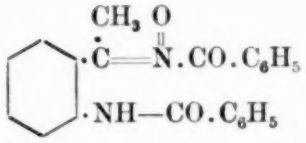
mannsche Reaktion. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure werden Benzaldehyd und nitrose Gase abgespalten.

5,35 mg Subst.: 0,749 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,81

Benzoylierung. Die geringe Beständigkeit des Dihydrochinazolin-Ringes kommt auch bei der Benzoylierung zum Ausdruck, die wir sowohl in Lauge als auch in Pyridin mit überschüssigem Benzoylchlorid vornahmen. Man erhält dabei unter Abspaltung von Benzaldehyd die Dibenzoylverbindung des o-Aminoacetophenonoxims[1])



oder


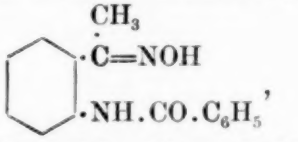
,

die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 135° krystallisiert. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

5,8 mg Subst.: 0,41 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{22}H_{18}O_3N_2$ Ber. N 7,82 Gef. N 7,88

Durch partielle Verseifung des Dibenzoylderivats, die sich in Alkohol auf Zusatz von Lauge bereits ohne Erwärmen vollzieht, entsteht die Monobenzoylverbindung



,

die aus verdünntem Alkohol in feinen farblosen Nädelchen vom Schmp. 181° anfällt. Daß bei dieser Verseifung die Oximgruppe freigelegt wird, ist daran zu erkennen, daß in dem Monobenzoylderivat die saure Natur des Oxims wieder in Erscheinung tritt.

5,24 mg Subst.: 0,519 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,02 Gef. N 10,95

Kondensation des o-Amino-acetophenon-oxim mit m-Nitrobenzaldehyd

Die Komponenten wurden in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die Lösung einige

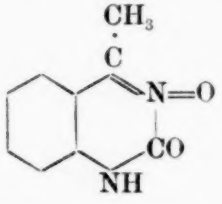
[1]) Die 2. Formel ist nach unseren Erfahrungen (vgl. S. 16) weniger wahrscheinlich.

Zeit (1—2 Stunden) gestanden, wurde sie bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf gelbe Nadeln auskrystallisierten. Sie sind schwer löslich in Benzol, leicht in warmem Alkohol und fallen aus letzterem in glänzenden, gelben Nadeln an. Schmelzpunkt 175°. Es liegt das erwartete 4-Methyl-3-oxo-2-metanitrophenyl-1,2-dihydro-chinazolin vor.

4,714 mg Subst.: 0,636 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 14,84 Gef. N 14,77

Einwirkung von Phosgen. Das Oxim wurde mit überschüssiger Phosgenlösung (30 %-ig in Toluol) übergossen und nach einiger Zeit das ausgeschiedene Produkt abgesaugt; es besteht aus einem Gemenge der Hydrochloride des Oxims und des entstandenen Ketochinazolins. Man löst es in Wasser, fällt die Basen mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag mit kaltem Methanol, wobei vorwiegend das Oxim in Lösung geht. Das Ketochinazolin, von dem noch ein erheblicher Teil beim Einengen des wäßrigen ammoniakalischen Filtrats gewonnen wird, läßt sich aus Wasser, in dem es bei Siedetemperatur leicht löslich, in gelben Nädelchen erhalten. Schwer löslich in Alkohol, auch in der Wärme; aus letzterem schießt die Substanz in hellgelben Nädelchen an, die bei 227° u. Zers. zu einem schwarzroten Öl schmelzen. Löslich in Alkalilauge; die Acidität ist durch die im Chinazolinring der Imidgruppe



benachbarte Carbonylgruppe bedingt, ebenso das Verhalten gegen salpetrige Säure, die hier kein Nitrosamin zu bilden vermag.

2,418 mg Subst.: 0,34 ccm N (20,5°, 749 mm).

$C_9H_8O_2N_2$ Ber. N 15,91 Gef. N 15,80

Die folgende Zusammenstellung der untersuchten Ketoxime läßt erkennen, daß der Regel nach die h-Oxime die anti-Methylkonfiguration bzw. die Aminoxydformel besitzen und die Eisenchloridreaktion (als „Fe +“ bezeichnet) geben; letzt-

genannte Reaktion läßt also bei den Phenacylaminoximen die sterische Form erkennen. Ausnahmen bilden die Oxime von orthosubstituierten Arylaminderivaten des Phenacylamins sowie solche, in denen der Imidwasserstoff des Alkylaminoketons durch Alkyl oder Acyl ersetzt ist. Hier tritt vielfach nur ein Oxim auf, und die Eisenchloridreaktion (Fe –) fehlt. Die mit (?) versehenen Schmelzpunkte sind wahrscheinlich zu niedrig; sie entstammen Präparaten, die nicht ganz einheitlich zu bekommen waren; dem Verhalten nach gehören diese Isomeren in die Rubrik rechts zu den anti- bzw. Aminoxyd-Formen. Die Schmelzpunkte der nur in einer Form auftretenden Oxime, deren Konfiguration noch unbestimmt, befinden sich zwischen beiden Reihen.

Keton	n-Oxim	Fe		h-Oxim	Fe
Phenacyl-anilin	90—94° (?)	+		106—107°	–
„ -p-toluidin . . .	96,5° (?)	+		97°	–
„ -o- „ . . .	63—66° (?)	+		95°	–
„ -p-anisidin	86°	–		125°	+
„ -o- „ . . .			130° –		
„ -p-chloranilin . .	115°	–		125°	+
„ -m- „ . .	112°	–		114°	+
„ -o- „ . .			115° –		
„ -benzylamin . .	103—104°	–		168°	+
„ -methylanilin . .			114° –		
„ -dibenzylamin . .	108—109°	–		144°	–
„ -benzylanisidin . .	106°	–		118°	–
m-Nitrophenacyl-p-toluidin .	123°	–		139°	+
„ -o- „ .	150°	–		178°	–
„ -p-anisidin .	126°	–		138°	+
Anilino-benzoin	133°	–		163°	–
o-Amino-acetophenon . . .	109°	+			

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

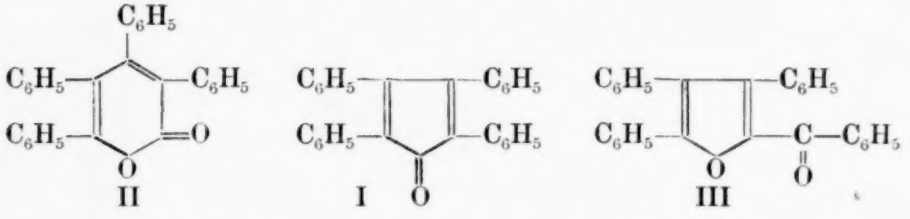
Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte des Tetracyclons

[Heteropolare. XXXI[1])]

Von **R. Pütter** und **W. Dilthey**

(Eingegangen am 7. Oktober 1937)

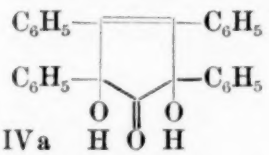
Vor kurzem konnte eine Reihe von Umwandlungen des Tetracyclons (I) beschrieben werden, die den durch oxydierende Mittel leicht bewirkten Übergang dieses isocyclischen Fünfringketons in den heterocyclischen Sechsring 3,4,5,6-Tetraphenylpyron (II) und in den heterocyclischen Fünfring 2-Benzoyl-3,4,5-triphenylfuran (III) zum Gegenstand hatten.

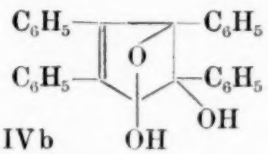


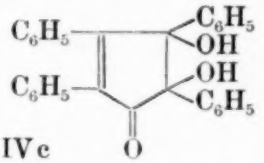
Während die Bildung des Tetraphenylpyrons (II) keiner besonderen Erläuterung bedarf, da es sich hierbei um eine auch sonst nicht seltene Ringerweiterung handelt, setzt die Bildung des Furankörpers (III) nicht allein eine Aufspaltung des isocyclischen Fünfrings, sondern auch eine Umlagerung des zunächst erhältlichen Oxydationsproduktes voraus. Es war daher von besonderer Wichtigkeit, die Struktur dieser Oxydationsprodukte eindeutig festzulegen, um so rückschließend an den Körper heranzukommen, der, selbst noch isocyclischer Fünfring, die Umlagerung zur Furanstruktur erleidet.

[1]) XXX. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **149**, 183 (1937).

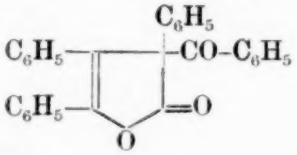
Für das erste faßbare Oxydationsprodukt wurden die Formeln IVa, b, c zur Erwägung gestellt, von denen IVb bereits einen Furanring mitenthält[1]). Zwischen diesen sollte durch

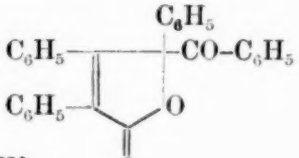

IVa

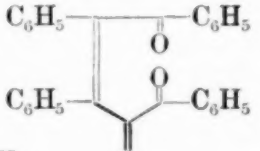

IVb


IVc

die Oxydation mit Bleitetraacetat nach Criegee entschieden werden. Die Oxydation trat auch ein, das Oxydationsprodukt entsprach der erwarteten Zusammensetzung $C_{29}H_{20}O_3$. Ihm sollte nun eine der drei aus IVa, b oder c zu folgernden Formeln Va, b oder c zukommen.

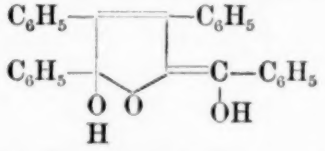

Va


Vb


Vc

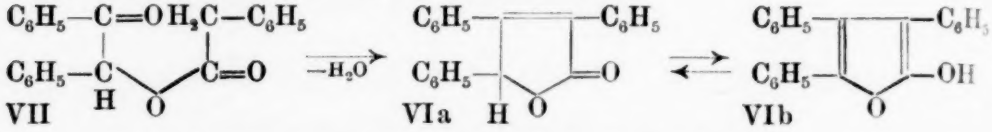
Vb würde sich leicht aus IVb, weniger gut Va aus IVa ableiten lassen, während aus IVc wohl zweifellos das Triketon Vc zu folgern wäre. Letztgenanntes entsteht nun aber sicher nicht, da das Oxydationsprodukt farblos ist. Damit wäre nun die Entscheidung zu fällen zwischen den beiden Formeln Va und Vb, die vielleicht durch Synthese möglich ist. Weniger in Betracht kommt mehr eine Formel, die früher angenommen wurde. Aus zwei Gründen nämlich — niedriger Schmelzpunkt (114°) und leichte Spaltung in Benzoesäure und Oxytriphenylfuran — wurde die Formel des Benzoesäureesters des 2-Oxy-3, 4, 5-triphenylfurans (VIb) für wahrscheinlich gehalten. Sie ist auch durchaus noch nicht ausgeschlossen, aber es gelang nicht, diesen Ester aus dem Oxyfuran mit Benzoylchlorid

[1]) Von der Diskussion einer Dihydrofuranformel wie

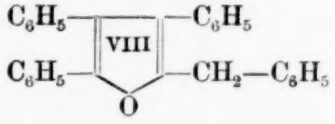


sei vorläufig abgesehen. In der Tabelle der XXX. Mitteilung ist die Formulierung nur mit der 2,5-Bindung durchgeführt, ohne daß damit gegen die 2,3-Bindung Stellung genommen werden soll.

wieder aufzubauen, während die Synthese des Oxyfurans selbst gelang, und zwar durch Ringschluß des Phenylessigsäureesters des Benzoins (VII). Das auf diese Weise erhaltene heterocyclische Produkt entsprach der Zusammensetzung von VIa oder VIb und gab mit dem Abbauprodukt des Dioxytetracyclons keine Schmelzpunktserniedrigung.



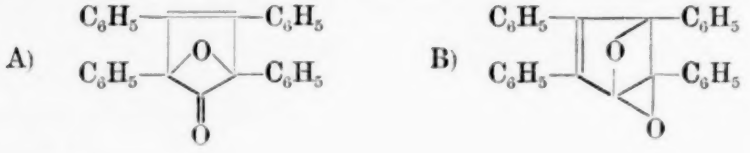
Um den Körper (VIa bzw. b) als Furanderivat zu sichern, wurde er der Einwirkung eines Grignardreagenses ausgesetzt und festgestellt, daß er damit in Reaktion trat entsprechend der Formel VIa. Als Beispiel wurde Benzylmagnesiumchlorid gewählt, weil damit dann eine einfache Synthese des 2-Benzyl-3,4,5-triphenylfurans (VIII) gegeben war. Diese Synthese hatte



Erfolg. Der Körper war identisch mit dem Reduktionsprodukt der Hydratstufe des Tetracyclons vermittels Wasserstoffs (Palladium)[1]).

Hiernach erscheint es als naheliegend dem Dioxytetracyclon die Formel IVb beizulegen, die schon einen heterocyclischen Furanring enthält. Untersuchungen über die Oxydationsprodukte (Va und b) können hier vielleicht noch weitere Klarheit schaffen.

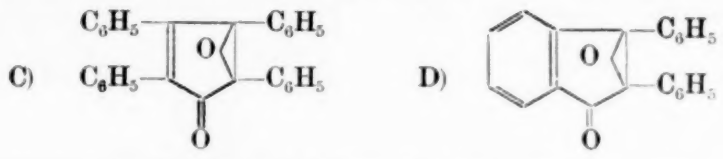
Die in der XXX. Mitteilung beschriebenen oxydativen Verwandlungen des Tetracyclons zeigen manche Anklänge an Umwandlungen in der Reihe des Diphenylindons, die von Weitz und Scheffer[2]) bearbeitet wurden. Insbesondere ist



[1]) a. a. O.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2327 (1921); vgl. auch Fazi u. Pironne, Gazz. chim. ital. **60**, 277, 283 (1930).

der von uns beschriebene Oxidokörper, dem die Formel A, B oder C gegeben wurde, dem Oxidokörper des Diphenylindons (D) in seinem Verhalten sehr ähnlich. An Hand der vorliegenden Erfahrungen wird es wohl gelingen, eine Parallele der Um-



wandlungen dieses Oxidokörpers (D) aufzufinden, die vielleicht hier außer Körpern der Reihe des Isocumarins auch solche einer Benzofuranreihe ergibt. Diesbezügliche Versuche sind aufgenommen.

Versuchsergebnisse

Phenylessigsäureester des Benzoins (Formel VII)

20 g reines Benzoin werden im 100 ccm-Rundkolben, der durch ein $CaCl_2$-Rohr verschlossen wird, mit 15 g Phenylessigsäurechlorid versetzt und unter Schütteln langsam auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion verläuft unter starker HCl-Entwicklung; nach deren Nachlassen wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad belassen und dann in 40 ccm wasserfreiem Äther aufgenommen. Beim Kühlen mit Eis krystallisiert der Ester aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der Schmp. zu 71° gefunden. Ausbeute 24 g.

30,30 mg Subst.: 89,07 mg CO_2, 14,79 mg H_2O.

$C_{22}H_{18}O_3$ Ber. C 80,0 H 5,4 Gef. C 80,17 H 5,46

Triphenyl-oxy-furan aus dem Phenylessigsäureester des Benzoins (Formel VIa oder b)

3 g Benzoin-phenylacetat werden in 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst und mit 0,5 g frisch gepulvertem Natriumamid versetzt. Im Anfang wird im Erlenmeyer, der mit $CaCl_2$-Rohr verschlossen ist, gut geschüttelt. Nach 2 Stunden werden weitere 0,2 g Natriumamid zugesetzt. Hierbei siedet die Lösung auf und wird dunkel. Nach 7 Stunden wird mit Eis versetzt, mit Essigsäure angesäuert, im Scheidetrichter mit Wasser ausgewaschen und schließlich der Äther abgedampft. Nach Umlösen in verdünntem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei

125°. Ausbeute 0,85 g. Eine Mischprobe mit dem Abbauprodukt des Dioxytetracyclons[1]) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Dem synthetischen Produkt haftet hartnäckig ein Körper an, der mit konz. Schwefelsäure eine violette Halochromie gibt, die dem durch Abbau gewonnenen Produkt fremd ist.

2-Benzyl-3,4,5-triphenyl-furan (VIII) aus synthetischem Oxytriphenylfuran

0,3 g Triphenyl-oxy-furan werden in Äther gelöst und mit einem Grignardreagens aus 0,3 g Benzylchlorid und 0,06 g Magnesium versetzt. Nach 3 Stunden wird mit Wasser versetzt, mit Eisessig angesäuert und im Scheidetrichter getrennt. Die Ätherschicht wird nochmals mit Wasser gewaschen und dann eingeengt. Der Rückstand wird in Methylalkohol aufgenommen. Weiße Nadeln vom Schmp. 163°.

Mischschmelzpunkt mit dem bei 163° schmelzenden Reduktionsprodukt des Tetracyclonhydrats[1]) zeigt keine Depression.

[1]) Vgl. die XXX. Mitteilung in J. prakt. Chem. **149**, 204 u. 205 (1937).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Unsymmetrisch substituierte Dibenzo-xanthane und -xantheniumsalze

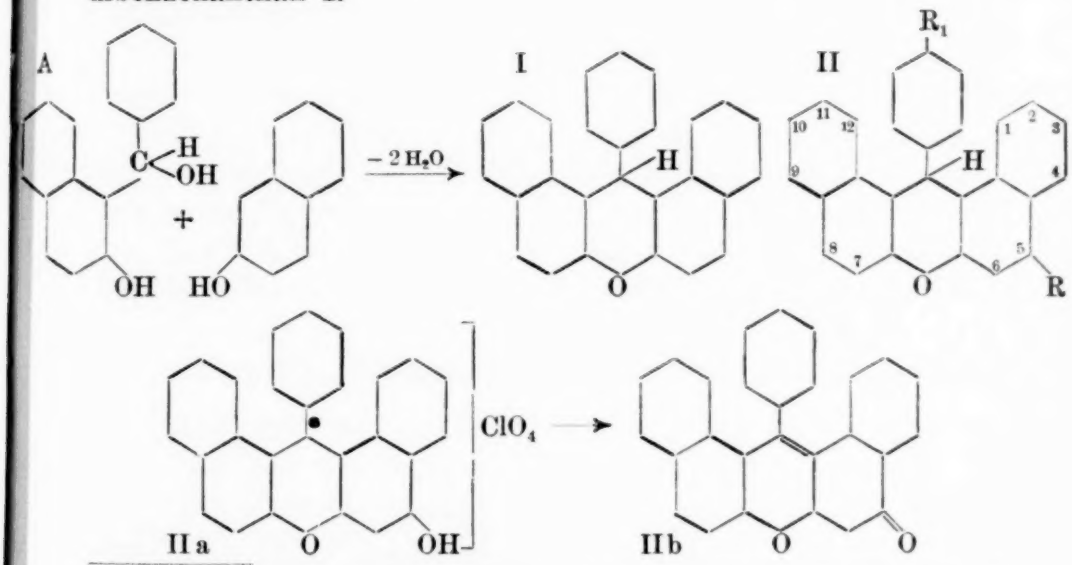
Konstitutionsbeweis für die 1,2-Verknüpfung beider Naphthalinkerne

[Pyrenium, XXIX[1])]

Von **W. Dilthey** und **O. Dornheim**

(Eingegangen am 14. Oktober 1937)

In den beiden voraufgegangenen Mitteilungen konnte die Reduktion der 1-Aroyl-2-naphthole zu den sekundären Alkoholen beschrieben werden. Es wurde erwähnt, daß man durch Kondensation dieser Hydrole mit 2-Naphtholen zu Dibenzoxanthanen kommen kann. Aus 1-Benzhydryl-2-naphthol (A) erhält man z. B. das bekannte bei 189—190° schmelzende Phenyldibenzoxanthan I.

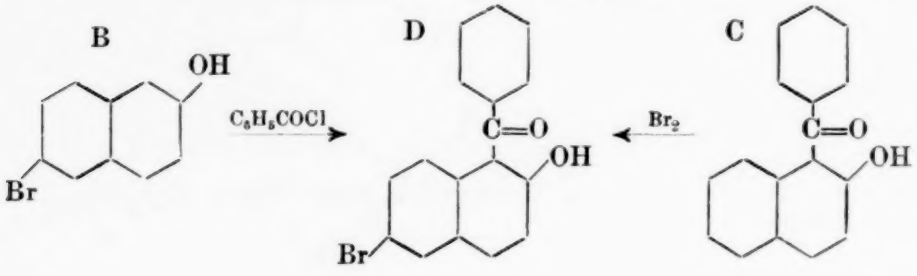


[1]) XXVIII. u. XXVII. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **149**, 55 und **148**, 210 (1937).

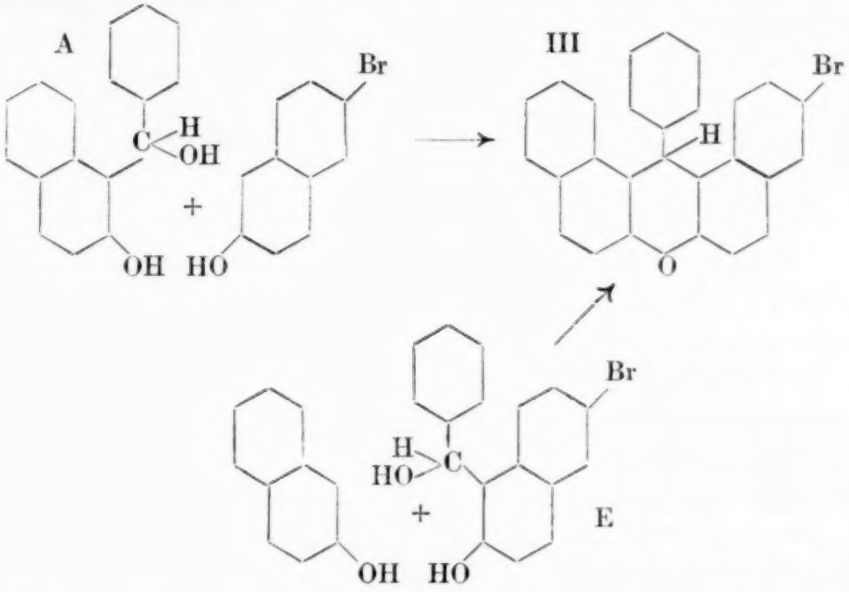
Hierdurch war nun auch die Möglichkeit an die Hand gegeben, verschiedenartig substituierte Dibenzoxanthane zu bereiten, indem dem Hydrol oder dem Naphthol, oder beiden vor der Kondensation Substituenten eingefügt werden, deren Stellung im Kondensationsprodukt dann gesichert ist. Kondensiert wurde das Hydrol A z. B. mit 2,4-Dioxynaphthalin und 2-Oxy-4-aminonaphthalin. Die erhaltenen Dibenzoxanthane wurden in acylierter Form zur Analyse gebracht und zu den entsprechenden Carbinolen bzw. Dibenzoxantheniumsalzen oder deren Anhydrobasen oxydiert. Die Oxydation verläuft bei diesen Xanthanen leicht, sie geben beim Aufbewahren oder Erwärmen in konz. Schwefelsäure oder manchmal sogar in Eisessig–Überchlorsäure die Halochromie der Carbinole. Die Dehydrierung derartiger Carbeniumsalze wird durch die Substitution in 5-Stellung der Naphtholkomponente nicht behindert, vielleicht sogar etwas gefördert und verläuft bei Belichtung mit sichtbarer Geschwindigkeit. Dibenzoxantheniumsalze mit Methoxylgruppe in p-Stellung des Mesophenylkerns (Formel II, $R_1 = OCH_3$) konnten entsprechend früheren Erfahrungen nicht in Dehydreniumsalze verwandelt werden.

Diese Kondensationsmöglichkeiten führten nun auch zum endgültigen Konstitutionsbeweis für die 1,2-Stellung des Pyranringes in beiden Naphthalinkernen. Daß der eine Naphthalinkern in gewinkelter Form vorliegt, wurde dadurch bewiesen, daß das Hydrol A, dem nach seiner Synthese aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd die Formel A zukommt, leicht und mit der erforderlichen Ausbeute mit einer zweiten Molekel 2-Naphthol zum Phenyldibenzoxanthan I zusammengefügt werden kann. Daß der Eingriff des Hydrols in die α-Stellung der zweiten 2-Naphtholmolekel erfolgt, wurde nun folgendermaßen bewiesen.

Durch Benzoylieren von 6-Brom-2-naphthol B erhält man 1-Benzoyl-6-brom-2-naphthol D, dessen Konstitution dadurch gesichert ist, daß es auch aus 1-Benzoyl-2-naphthol mit Brom entsteht. Nach Reduktion der Ketogruppe erhält man das



Hydrol E, das mit 2-Naphthol zu demselben 3-Brom-meso-phenyldibenzoxanthan kondensiert werden kann, das auch aus 1-Benzhydryl-2-naphthol A mit 6-Brom-2-naphthol B erhalten wird. Die gewinkelte Form beider Naphthalinkerne ist somit hier bewiesen. Nun gelang es nach der Methode von M. Busch[1])



leicht aus diesem Bromxanthan das Brom zu entfernen und den Grundkörper zu erhalten, der bei 189° schmolz und in jeder Beziehung auch der Mischprobe nach mit dem aus Benzaldehyd und zwei Molekeln 2-Naphthol direkt bereiteten m-Phenyldibenzoxanthan identisch war. Damit ist die gewinkelte Lage beider Naphthalinkerne bewiesen.

Der I. G. Farbenindustrie A.G. Werk Höchst (Direktor Dr. G. Kränzlein) sagen wir für freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial verbindlichsten Dank.

Versuchsergebnisse

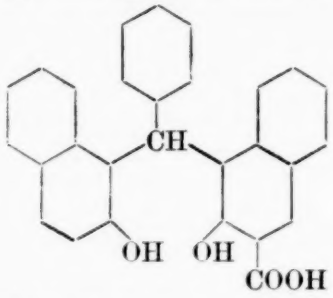
Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol (A) mit 2-Naphthol (I)

0,5 g Carbinol (118°) und 0,3 g 2-Naphthol werden in Eisessig gelöst und mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die farblose Lösung färbt sich rotbraun. Nach Stehen über Nacht filtriert man von ausgeschiedenen Krystallen ab, die aus Ligroin umkrystallisiert werden. Ausbeute 0,65 g. Schmp. 189°.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2612 (1929).

Im Vergleich mit ms-Phenyl-dibenzo-xanthan — dargestellt aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol 2-Naphthol — zeigten sich keine Unterschiede.

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol mit 2-Oxy-3-naphthalincarbonsäure,



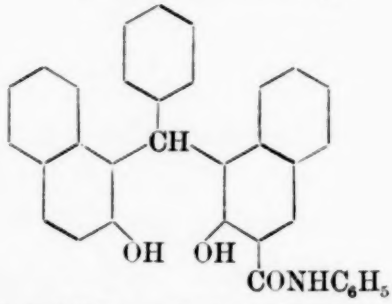
1 g Carbinol wird mit 0,8 g der Oxynaphthalincarbonsäure in 20 ccm Eisessig 5 Stunden gekocht. Dann fällt man mit wenig Wasser graue, voluminöse Flocken, die mehrmals aus verd. Essigsäure umkrystallisiert werden. Schmp. 222—225°; löslich in Natronlauge. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: nach und nach rot. Mischschmelzpunktserniedrigung mit 2-Oxy-3-naphthalincarbonsäure 21°.

47,22 mg Subst.: 138,01 mg CO_2, 19,51 mg H_2O.

$C_{28}H_{20}O_4$ Ber. C 79,96 H 4,80 Gef. C 79,71 H 4,62

Die Formel ist als vorläufig anzusehen.

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol mit dem Anilid der 2-Oxy-3-naphthalincarbonsäure (Naphthol A.S.),



1 g Carbinol (118°) und 1 g Naphthol A. S. werden in 90 ccm Eisessig gelöst. Nach 2-stündigem Kochen beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, das durch Umkrystallisieren aus Pyridin—Wasser oder o-Dichlorbenzol gereinigt wird. Ausbeute etwa 35%. Schwachgelbe Prismen vom

Schmp. 242—246°. Ein Mischschmelzpunkt mit Naphthol A. S. ergab eine Depression von 13°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure rotviolett; unlöslich in Natronlauge, Essigsäure, Benzol, Alkohol. Die Formel ist vorläufig.

37,02 mg Subst.: 111,78 mg CO_2, 17,31 mg H_2O. — 8,860 mg Subst.: 0,255 ccm N [24°, 745 mm unkorr.[1])].

$C_{34}H_{25}O_3N$	Ber.	C 82,39	H 5,09	N 2,84
	Gef.	„ 82,35	„ 5,23	„ 3,24

Die Darstellung dieser Substanz gelingt auch ausgehend von 1-(1-Piperidyl-benzyl)-2-naphthol und Naphthol A. S.

1 g Napthol A. S. wird in der Hitze in 90 ccm Eisessig gelöst und dann mit 1,25 g des Piperidinadduktes[2]) gekocht. Nach etwa 5 Stunden beginnt die Abscheidung des gelben Kondensationsproduktes, das sich in allen Punkten als identisch erwies mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt aus Carbinol (118°) und Naphthol A. S. Das Reaktionsprodukt kuppelt mit diazotiertem Anilin nur noch ganz schwach.

Versuche, mit wasserabspaltenden Mitteln den Pyranring zu schließen, sind noch nicht abgeschlossen.

ms-Phenyl-5-acetoxy-dibenzoxanthan (Formel II, $R_1=H, R=OCOCH_3$) durch Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol mit 2,4-Dioxynaphthalin

1 g Carbinol (118°) wird mit 0,7 g Dioxynaphthalin 4 Stunden in Eisessig unter Rückfluß gekocht. Dann fällt man mit 200 ccm Wasser. Der schmutzig-graue, amorphe Niederschlag läßt sich aus Ligroin umlösen. Schmp. 225—233°. Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft bald unansehnlich und färben sich braun. Halochromie mit konz. Schwefelsäure langsam gelb, besonders beim Erwärmen mit grüner Fluorescenz. Bei einsetzender Dehydrierung werden Farbe und Fluorescenz röter. Analysiert wurden Acetyl- und p-Nitrobenzoylderivat.

Acetylderivat. Das Reaktionsprodukt wird in 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Minuten erwärmt. Nach Stehen über Nacht haben sich Krystalle abgeschieden, die aus Pyridin und Wasser 2-mal umgelöst werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 271—273° u. Zers. Ausbeute aus 1 g Carbinol 1,4 g. Das Acetylderivat

[1]) Analyse von Dr. G. v. Bank.
[2]) J. Amer. chem. Soc. **52**, 1658 (1930).

färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme gelb mit grüner Fluorescenz (Oxydation).

50,15 mg Subst.: 153,51 mg CO_2, 20,60 mg H_2O.

$C_{29}H_{20}O_3$ Ber. C 83,61 H 4,84 Gef. C 83,51 H 4,60

Ausgehend von 1-(1-Piperidyl-benzyl)-2-naphthol und 2,4-Dioxynaphthalin in Eisessig gelangt man nach Behandeln mit Essigsäureanhydrid zu derselben Substanz (271°).

p-Nitrobenzoylderivat [II, $R=OCOC_6H_4NO_2(p)$, $R_1=H$]. 1 g des Oxypyrans wird in wasserfreiem Aceton gelöst und mit 2—3 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 1 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man erhitzt 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser ein Öl, das an der Luft nach einiger Zeit erstarrt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig haben die Krystalle (zu Sternen vereinigte Nadeln) einen Schmelzpunkt von 277—279°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme gelb mit grüner Fluorescenz.

9,852 mg Subst.: 0,235 ccm N (19°, 762 mm)[1].

$C_{34}H_{21}O_5N$ Ber. N 2,68 Gef. N 2,80

ms-Phenyl-5-oxy-dibenzoxantheniumperchlorat (IIa) durch Oxydation des Xanthans (Schmp. 271°) mit Chlor

In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr gibt man 0,5 g des Acetylproduktes, 0,2 g gepulverten Braunstein und 50 ccm Eisessig. Unter gelindem Erwärmen leitet man etwa 30 Minuten Salzsäuregas ein. Aus der sich rot färbenden Lösung fällt das Chlorid bald in schönen roten Krystallen mit grünem Oberflächenglanz aus.

Zur Überführung in das Perchlorat löst man das rohe Chlorid in warmem Eisessig und fügt Überchlorsäure (70%) im Überschuß zu. Das entacetylierte Perchlorat fällt in orangeroten, glänzenden, zu Sternen vereinigten Nadeln aus. Schmelzpunkt 290—293° u. Zers.

269,5 mg Subst.: 76,60 mg AgCl.

$C_{27}H_{16}O_2$, $HClO_4$ Ber. Cl 7,5 Gef. Cl 7,03

Das Perchlorat löst sich in kaltem Eisessig oder Acetanhydrid gelb. Beim Kochen im Tageslicht wird die Lösung

[1]) Mikroanalyse von Herrn cand. chem. J. Heinen.

infolge Bildung des Dihydreniumsalzes rot bei rotgelber Fluorescenz. Der Zugabe von Wasser folgt veilblaue Farbe.

Meso-Phenyl-dibenzoxanthenon-5 (IIb). Löst man das Perchlorat in Pyridin oder Dioxan und fällt vorsichtig mit Wasser, so fallen orangerote Nadeln aus, die durch Umkrystallisieren in Pyridin und Wasser gereinigt werden. Schmp. 294 bis 295°. Die Substanz ist chlorfrei. Halochromie mit konz. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz. Die Lösung des Produktes[1]) in Eisessig gibt mit Überchlorsäure wieder das Perchlorat.

4,812 mg Subst.: 15,270 mg CO_2, 1,890 mg H_2O. Spur Rest[2]).

$C_{27}H_{16}O_2$ Ber. C 87,06 H 4,3 Gef. C 86,57 H 4,4

ms-Phenyl-5-acetamino-dibenzoxanthan (II, R_1=H, R=NHCOCH$_3$) durch Kondensation von Phenyl-1-naphthol(2)-carbinol (118°) mit 4-Acetamino-2-naphthol

1 g Carbinol (118°) wird mit 1 g Acetaminonaphthol in Eisessig unter Rückfluß 4 Stunden gekockt. Nach etwa 1 Stunde beginnt die krystalline Abscheidung des farblosen Kondensationsproduktes. Ausbeute 1,2 g. Umkrystallisiert aus Pyridin und Wasser. Farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen vom Schmp. 326° u. Zers. Halochromie mit konz. Schwefelsäure nach und nach rötlich-gelb mit grüner Fluorescenz.

37,17 mg Subst.: 113,97 mg CO_2, 17,20 mg H_2O[3]). — 5,585, 60,20 mg Subst.: 0,173 (20°, 760 mm)[4]), 1,84 (21°, 753 mm)[3]) ccm N.

$C_{29}H_{21}O_2N$	Ber.	C 83,83	H 5,10	N 3,38
	Gef.	„ 83,61	„ 5,18	„ 3,60, 3,31

Durch Kochen von 1-(1-Piperidylbenzyl)-2-naphthol mit 4-Acetamino-2-naphthol in Eisessig entsteht dieselbe Substanz vom Schmp. 326°.

ms-Phenyl-5-acetamino-dibenzoxantheniumperchlorat durch Oxydation des Xanthans mit Chlor

Das Xanthan wird in der üblichen Weise durch Braunstein und Salzsäure in Eisessig oxydiert. Die Lösung färbt sich

[1]) Die Angaben über das Carbinol in der Dissertation des einen von uns sind irrtümlich.

[2]) Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

[3]) Analyse von Herrn cand. chem. H. Stephan.

[4]) Mikroanalyse von Herrn cand. chem. J. Heinen.

intensiv dunkelrot. Dann fällt man mit Wasser einen pulverigen, orangeroten Niederschlag aus. Diesen löst man in wenig Eisessig und versetzt mit Überchlorsäure (70%). Nach einiger Zeit fallen dunkelrote Prismen mit grünem Oberflächenglanz aus, die ab 270° sintern und unter 300° verpuffen.

Analyse: Sodaaufschluß, potentiometrische Titration.

183,3 mg Subst.: 3,40 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.

$C_{29}H_{21}O_3NCl$ Ber. Cl 6,9 Gef. Cl 6,6

Das Perchlorat und das Chlorid lassen sich durch Sonnenlicht in Eisessiglösung dehydrieren.

Das Dehydro-chlorid löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Bei Zugabe von wäßriger Überchlorsäure fällt das in Wasser unlösliche Perchlorat in violetten amorphen Flocken aus. Diese Stoffe werden noch weiter untersucht.

ms-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan (II, X und R=H, R_1=OCH_3) aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol und 2-Naphthol

0,5 g Carbinol (106°) und 0,3 g 2-Naphthol werden durch Kochen in Eisessig in gewohnter Weise kondensiert. Nach 3 Stunden fällt man vorsichtig mit Wasser Krystalle, die zur weiteren Reinigung aus Essigsäure umkrystallisiert werden. Tafeln vom Schmp. 205°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme langsam gelbrot mit grüngelber Fluorescenz.

Diese Substanz ist bereits von Rogow[1]) aus Anisaldehyd und 2-Naphthol dargestellt worden. Ein Vergleich der beiden Substanzen zeigte vollkommene Identität in Krystallform, Halochromie und Löslichkeit; ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

ms-(4-Methoxyphenyl)-3-acetoxy-1,2,7,8-dibenzoxanthan aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol und 2,4-Dioxynaphthalin

Es wird in gewohnter Weise kondensiert. Dann fällt man mit Wasser ein amorphes Pulver, das mit Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure acetyliert wird. 1 g Dioxynaphthalin gibt 1,35 g Kondensationsprodukt. Farblose Tafeln mit schwach rötlichem Anflug vom Schmp. 235—236°. Halochromie mit

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3537 (1900).

konz. Schwefelsäure in der Wärme gelborange mit grüner Fluorescenz. Das Xanthan läßt sich mit Chlor in Eisessig oxydieren.

31,18 mg Subst.: 91,93 mg CO_2, 13,78 mg H_2O [1]).

$C_{30}H_{22}O_4$ Ber. C 80,69 H 4,97 Gef. C 80,42 H 4,95

ms-(4-Methoxyphenyl)-8-acetamino-1,2,7,8-dibenzoxanthan aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol und 4-Acetamino-2-naphthol

Es wird in gewohnter Weise kondensiert. 1 g Acetaminonaphthol liefert 0,85 g Kondensationsprodukt. Fast farblose Krystalle aus Pyridin und Wasser vom Schmp. 358°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure erst in der Wärme rot mit gelbgrüner Fluorescenz. Das Xanthan läßt sich mit Chlor in Eisessig oxydieren (tiefrote Lösung).

25,75 mg Subst.: 75,60 mg CO_2, 12,45 mg H_2O [1]). — 21,56 mg Subst.: 0,64 ccm N [20°, 761 mm unkorr.[2])].

$C_{30}H_{23}O_3N$ Ber. C 80,85 H 5,21 N 3,15
Gef. „ 80,38 „ 5,41 „ 3,26

Das ms-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan läßt sich auch darstellen aus 1-(1-Piperidyl-p-methoxybenzyl)-2-naphthol. Die Kondensationen mit 2-Naphthol und auch mit 2,4-Dioxynaphthalin oder 4-Acetamino-2-naphthol werden in der üblichen Weise in Eisessig vorgenommen. Die Reaktionsprodukte sind mit denen aus dem Carbinol (106°) erhaltenen in allen Punkten identisch.

Das Piperidinaddukt wurde dargestellt nach W. Dilthey und H. Steinborn [3]) aus 2-Naphthol, Anisaldehyd und Piperidin in Äthanol. Es läßt sich aus Äthanol umkrystallisieren und bildet farblose Krystalle vom Schmp. 113°, während die genannten Autoren den Schmp. 138° angeben. Wurde die Substanz vom Schmp. 113° beim Umkrystallisieren mit einer Spur der Substanz vom Schmp. 138° (von H. Steinborn überlassen) geimpft, so stieg der Schmelzpunkt sofort auf 138°. Die Substanz krystallisiert also in 2 Formen.

---

[1]) Analyse von Herrn cand. chem. H. Stephan.
[2]) Analyse von Frl. cand. chem. M. Hilbers.
[3]) J. prakt. Chem. [2] **133**, 255 (1932).

29,45, 24,16 mg Subst.: 85,48, 70,28 mg CO_2, 18,68 mg H_2O[1]). — 57,13 mg Subst.: 2,06 ccm N [21°, 761 mm unkorr.[2])].

$C_{23}H_{25}O_2N$	Ber.	C 79,49	H 7,26	N 4,03
	Gef.	„ 79,15, 79,34	„ 7,10	„ 3,99

1-Benzoyl-2-oxy-6-bromnaphthalin (Formel D)

1. Aus 1-Benzoyl-2-naphthol durch Bromieren

Zu einer Lösung von 17 g Benzoylnaphthol in 80 ccm Eisessig läßt man unter dauerndem Schütteln ohne zu kühlen 11 g Brom zutropfen und erwärmt anschließend auf dem Wasserbad bis die anfangs stürmische Entwicklung von HBr nachgelassen hat. Danach versetzt man mit etwa 50 ccm verd. Ammoniak und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig–Wasser einen Schmelzpunkt von 125°; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Halochromie mit H_2SO_4 orange.

28,16 mg Subst.: 64,34 mg CO_2, 8,20 mg H_2O. — 117,5 mg Subst.: 3,56 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{11}O_2Br$	Ber.	C 62,37	H 3,39	Br 24,4
	Gef.	„ 62,32	„ 3,26	„ 24,2

2. Nach Friedel-Crafts aus 6-Brom-2-naphthol und Benzoylchlorid

Zu einer Mischung von 15 g Bromnaphthol[3]), 100 g CS_2 und 20 g $AlCl_3$ gibt man langsam 10 g Benzoylchlorid. Sobald die Entwicklung von HCl nachgelassen hat, erhitzt man rückfließend 6 Stunden auf dem Wasserbad, zersetzt mit Eiswasser, dampft den CS_2 ab. Das feste, gelbe Reaktionsgut wird mit verd. Natronlauge ausgezogen, wobei ein Teil mit gelber Farbe in Lösung geht. Der Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 121° und erwies sich als Benzoesäureester des 6-Brom-2-naphthols. Farblose Blätter.

25,26 mg Subst.: 57,60 mg CO_2, 7,54 mg H_2O.

$C_{17}H_{11}O_2Br$	Ber.	C 62,37	H 3,39	Gef.	C 62,19	H 3,34

Die gelbe, alkalische Lösung wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Diese gelbe Substanz war identisch mit dem nach 1. erhaltenen Produkt. Ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

---

[1]) Analyse von Herrn cand. chem. H. Stephan.

[2]) Analyse von Frl. cand. chem. M. Hilbers.

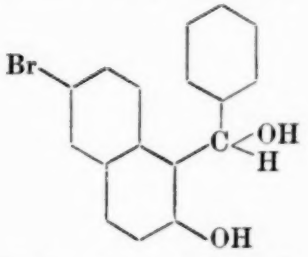
[3]) J. prakt. Chem. [2] **103**, 368 (1921).

Acetylderivat. 1 g des Oxyketons (Schmp. 125°) wird in Aceton gelöst, mit wasserfreiem K_2CO_3 und 2 g Acetylchlorid versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion zersetzt man mit verd. Natronlauge und krystallisiert die erhaltene feste Reaktionsmasse aus Aceton–Wasser um. Zarte, glänzende, farblose Blätter vom Schmp. 136—137°. Halochromie mit H_2SO_4 orangerot.

23,81 mg Subst.: 53,93 mg CO_2, 7,59 mg H_2O.

$C_{19}H_{13}O_3Br$ Ber. C 61,79 H 3,55 Gef. C 61,78 H 3,57

Phenyl-(6-brom-2-oxynaphthyl)-1-carbinol,



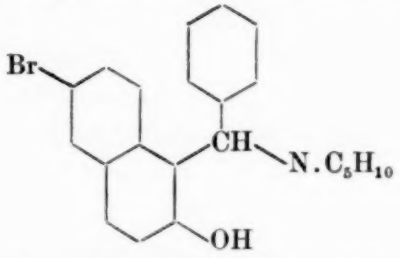
In wäßrig-alkalischer Lösung läßt sich das Keton (Schmelzpunkt 125°) mit Aluminiumamalgam leicht zum sekundären Alkohol reduzieren. Sobald eine schwach violette Fluorescenz auftritt, ist die Reduktion beendet. Mit verd. H_2SO_4 fällt man einen grauen, amorphen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt werden kann. Fast farblose Krystalle vom Schmp. 159—161° u. Zers. Halochromie mit H_2SO_4 blaustichig rot.

25,16, 23,70 mg Subst.: 57,34, 53,97 mg CO_2, 8,81, 8,67 mg H_2O.

$C_{17}H_{13}O_2Br$ Ber. C 62,00 H 3,98

Gef. „ 62,15, 62,10 „ 3,92, 4,09

1-(α-1-Piperidyl-benzyl)-6-brom-2-naphthol,



11 g 6-Brom-2-naphthol werden in 5,5 g Benzaldehyd und 25 ccm Methanol gelöst. Dazu gibt man 5 g Piperidin langsam hinzu, wobei sich die Flüssigkeit unter Rotfärbung leicht er-

wärmt. Nach einigem Stehen haben sich farblose Prismen ausgeschieden, die bei 164° zu gelber Masse schmelzen. Die Substanz löst sich in heißem Eisessig mit gelber Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet.

27,13 mg Subst.: 66,04 mg CO_2, 13,29 mg H_2O. — 40,52 mg Subst.: 1,318 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{22}H_{22}ONBr$	Ber.	C 66,64	H 5,6	N 3,54
	Gef.	„ 66,38	„ 5,5	„ 3,72

ms-Phenyl-3-brom-dibenzoxanthan (III)

1. Aus Phenyl-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol + 6-Brom-2-naphthol
2. Aus 1-(α-1-Piperidyl-benzyl)-2-naphthol + 6-Brom-2-naphthol
3. Aus Phenyl-(6-brom-2-oxynaphthyl)-1-carbinol + 2-Naphthol
4. Aus 1-(α-1-Piperidyl-benzyl,-6-brom-2-naphthol + 2-Naphthol

Molare Mengen der betreffenden Ausgangsmaterialien werden in Eisessig etwa 40 Minuten gekocht, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser ein bald erstarrendes Harz, das sich aus Pyridin–Wasser umkrystallisieren läßt. Farblose Prismen, Schmp. 205°. Halochromie mit H_2SO_4 in der Hitze orange mit grüner Fluorescenz. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte sind identisch; ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung.

25,72 mg Subst.: 69,82 mg CO_2, 9,06 mg H_2O.

$C_{27}H_{17}OBr$	Ber.	C 74,14	H 3,92	Gef. C 74,03	H 3,94

Verwandlung des m-Phenyl-dibenzo-bromxanthans in Meso-phenyl-dibenzoxanthan

0,7 g Bromxanthan (Schmp. 205°) werden in amylalkoholischer Lösung mit 5 g palladiniertem Bariumsulfat, 4 g Ätzkali (in Methanol) und 2 ccm Hydrazinhydrat 2 Stunden gekocht. Aus dem heißen Filtrat schieden sich 0,4 g farblose, bromfreie Krystalle ab, die nach einmaligem Umlösen aus Ligroin bei 188—189° schmolzen und in der Mischprobe mit einem aus Benzaldehyd und β-Naphthol hergestellten Phenyl-dibenzoxanthan keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

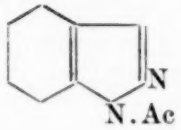
Über Dihydronaphtho-pyrazole und -isoxazole

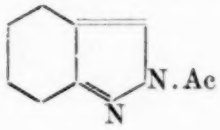
Von **K. v. Auwers** und **A. E. Nold**

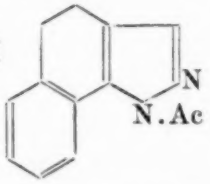
(Eingegangen am 18. Oktober 1937)

Die im folgenden besprochenen Versuche dienten zur Ergänzung früherer[1]) Untersuchungen über die in der Überschrift genannten Körper.

Läßt man auf ein Tetrahydro-indazol unter beliebigen Bedingungen ein Säurechlorid einwirken, so erhält man regelmäßig ein 1-Acylderivat vom Schema I. Die isomeren 2-Verbindungen (II) gewinnt man dagegen durch Kondensation von Oxymethylen-cyclohexanonen mit Acyl-hydrazinen[2]).

I 

II 

III 

Im ersten Punkt verhält sich das Dihydronaphtho-pyrazol gleich, denn bei der Acylierung liefert es ebenfalls 1-Derivate (III). Dagegen mißglückten seinerzeit Versuche zur Darstellung der isomeren 2-Verbindungen, denn die Reaktion zwischen Oxymethylen-tetralon und Acyl-hydrazinen blieb bei der Bildung der betreffenden Hydrazone (IV) stehen, die sich auch nicht nachträglich in acylierte Pyrazole (V) umwandeln ließen.

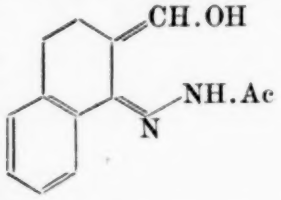
Nachdem inzwischen[3]) gefunden worden war, daß bei solchen Acylhydrazonen, die nicht zur Wasserabspaltung neigen, der

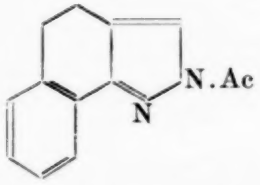
[1]) Auwers u. Wiegand, J. prakt. Chem. [2] **134**, 82 (1932); Auwers u. Enbergs, J. prakt. Chem. [2] **134**, 97 (1932).

[2]) Auwers, Liebigs Ann. Chem. **453**, 218 f. (1927).

[3]) Auwers u. Dietrich, J. prakt. Chem. **139**, 65 (1934).

Ringschluß durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in der Regel erzwungen werden kann, wandten wir dieses Verfahren auf die Hydrazone des Oxymethylen-tetralons an.

IV 

V 

In der Tat glückte es, auf diesem Wege das Carbäthoxyhydrazon der Oxymethylen-verbindung in ein N-Carbäthoxydihydronaphtho-pyrazol vom Schmp. 66–67° zu verwandeln, das verschieden war von dem aus dem Pyrazol und Chlorameisensäure-äthylester gewonnenen, bei 63–64° schmelzenden 1-Carbonsäureester. Indessen war die Ausbeute schlecht, und in anderen Fällen, beim Acetyl- und Benzoyl-hydrazon, gelang die Umwandlung überhaupt nicht. Aus unbekannten Gründen tritt also bei diesen Dihydronaphthalin-derivaten der Ringschluß schwerer ein.

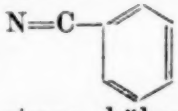
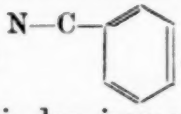
Von dem N-Alkyl-dihydronaphtho-pyrazolon war früher nur das 1-Methyl-derivat in Substanz erhalten worden. Um auch die isomere 2-Verbindung kennen zu lernen, wiederholte man die Methylierung mit Jodmethyl und Natriummethylat. in etwas größerem Maßstab. Dabei wurde in Abweichung von der früheren Beobachtung mehr 2-, als 1-Derivat gewonnen. Besondere Bedeutung kommt dieser Tatsache nicht zu, da bei Alkylierungen die Mengenverhältnisse der entstandenen Isomeren vielfach mehr oder weniger schwanken.

Zum Teil unerwartete Ergebnisse lieferte die spektrochemische Untersuchung des Dihydronaphtho-pyrazols und einer Reihe seiner Derivate. Die wesentlichen Daten sind in Tab. I zusammengestellt.

Schon früher war darauf hingewiesen worden, daß das 1-Methyl-derivat höhere Exaltationen besitzt als das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol, das ihm vom spektrochemischen Standpunkt aus in seiner Struktur nahe verwandt ist. Dasselbe ist nunmehr auch für das Verhältnis der 2-Isomeren festgestellt worden. Weiter fällt auf, daß die Unterschiede der Exaltationen der beiden methylierten Dihydronaphtho-pyrazole

Tabelle I

Nr.	Substanz	Sdp.$_{12}$	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
1	Dihydronaphtho-pyrazol *in Chin.*				+1,07	+1,09	+ 38 %
					+1,45	+1,42	+ 31 %
2	1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol	174°	1,149	1,628	+0,85	+0,93	+ 45 %
	desgl. *in Chinolin*				+0,76	+0,81	+ 43 %
3	2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol	180°	1,135	1,624	+1,10	+1,18	+ 45 %
	desgl. *in Chinolin*				+0,91	+0,99	+ 44 %
4	1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol *in Chinolin*				+1,36	+1,49	+ 78 %
	desgl. *in α-Methyl-naphthalin*				+1,76	+1,90	+ 74 %
5	1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol *in Chinolin*				+1,41	+1,47	+ 60 %
6	2-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol *in Chinolin*				+0,78	+0,73	+ 41 %
7	4,5-Dihydronaphtho-isoxazol	163°	1,188	1,615	+0,63	+0,72	+ 57 %

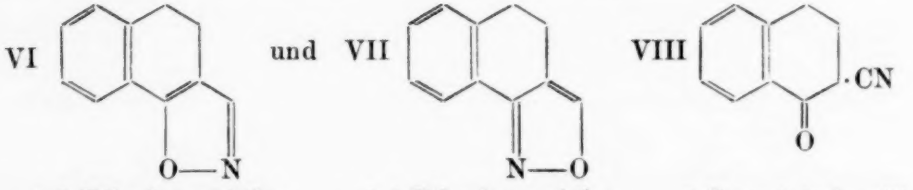
weit geringer sind als bei den entsprechenden Phenyl-pyrazolen[1]), jedoch hat der Regel[1]) gemäß das 2-Derivat, in dessen Molekül die Atomgruppierung  vorkommt, wenigstens im Brechungsvermögen etwas höhere Exaltationen als das 1-Isomere mit der Gruppe  . Dagegen widersprechen die Beobachtungen bei den isomeren Carbäthoxyderivaten dieser Regel vollkommen, denn in diesem Fall hat das 2-Derivat weit niedrigere Exaltationen als die 1-Verbindung. Es ist dies der erste Fall, in dem jene Regel innerhalb des Gebietes der Pyrazole und von ihnen abgeleiteter Verbindungen versagt. Nur bei den Phenyl-isoxazolen ist ähnliches beobachtet worden[2]). Auch erscheinen die Exaltationen der 1-Acylderivate im Verhältnis zu denen der Methylverbindungen reichlich hoch, jedoch sind ähnliche Unterschiede auch bei Pyrazol-derivaten hin und wieder festgestellt worden.

[1]) Auwers u. Ernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. **122**, 221, 225 (1926).

[2]) Auwers u. Ernst, a. a. O. S. 226.

Alles in allem muß gesagt werden, daß spektrochemische Regeln, die sich bei einfacheren heterocyclischen Verbindungen bewährt haben, sich auf diese komplizierter gebauten Substanzen nur in beschränktem Umfang anwenden lassen, die Spektrochemie daher zur Konstitutionsbestimmung auf diesem Gebiet kaum etwas beitragen kann. Dies gilt u. a. auch für die Frage, ob die Stammsubstanz, das Dihydro-naphthopyrazol, dem Schema seiner 1- oder seiner 2-Derivate entspricht, oder in welchem Mengenverhältnis die beiden Formen in Lösungen der Base anzunehmen sind. Bei den Indazolen ist dies, wie seinerzeit[1]) gezeigt wurde, auf Grund der charakteristischen Unterschiede in den $E\Sigma$-Werten ihrer 1- und 2-Alkyl-derivate möglich. Da aber die spez. Exaltationen der beiden N-Methyl-dihydronaphtho-pyrazole nur wenig voneinander abweichen, läßt sich in diesem Fall kein Schluß auf die Struktur der Stammsubstanz ziehen.

Im Anschluß an die Untersuchung der besprochenen Pyrazole haben wir uns mit dem bereits früher dargestellten, aber nicht untersuchten Dihydronaphtho-isoxazol beschäftigt. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Oxymethylen-tetralon bei Zimmertemperatur. In erster Linie handelte es sich dabei um die Frage, in welchem Mengenverhältnis die beiden möglichen Isomeren



4,5-Dihydronaphtho-isoxazol — 3,4-Dihydronaphtho-isoxazol — 2-Cyan-tetralon-(1)

bei dem Prozeß gebildet werden. Die Untersuchung ergab, daß ausschließlich das 4,5-Derivat entstanden war; das Isomere konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Dieser einseitige Verlauf der Umsetzung ist insofern bemerkenswert, als in der Regel beide Formen eines Isoxazols nebeneinander auftreten. Beispielsweise liefert das Oxymethylen-cyclohexanon mit salzsaurem Hydroxylamin zwar auch ganz über-

[1]) Auwers, Liebigs Ann. Chem. **527**, 291 (1937).

wiegend die 4,5-Verbindung, jedoch entsteht daneben regelmäßig auch das 3,4-Isomere in je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Menge [1]).

Die Struktur des Isoxazols ergibt sich daraus, daß es durch Natriummethylat bei niedriger Temperatur in das 2-Cyan-tetralon-(1) (VIII) übergeführt wird. Die Umwandlung ist quantitativ, ein Beweis für die Einheitlichkeit des Isoxazols.

Wie alle Isoxazole ist die neue Verbindung eine schwache Base; mit Sublimat gibt sie eine in Wasser und Alkohol schwer lösliche Doppelverbindung.

In seinem spektrochemischen Verhalten (vgl. Tab. I) schließt sich das Isoxazol den Dihydronaphtho-pyrazolen ebenso an, wie das Tetrahydrobenz-isoxazol den einfachen Pyrazolen [2]). Der angeschweißte Benzolkern, der mit einer Doppelbindung des Fünfrings eine Konjugation bildet, verwandelt die Depressionen der ursprünglichen Pyrazole und Isoxazole gleichermaßen in kräftige Exaltationen.

Das Umlagerungsprodukt des neutralen, öligen Isoxazols, das Cyan-tetralon, ist ein gut krystallisierter fester Körper, der, wie analoge Verbindungen, sauren Charakter besitzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die gewährte Unterstützung unsern verbindlichsten Dank; desgleichen der I. G. Farbenindustrie A.-G. für ein Notstipendium.

Experimenteller Teil

Das 1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydronaphthalin wurde nach der früher [3]) gegebenen Vorschrift dargestellt. $Sdp._{14}$ 160°.

Zur Überführung in das Acetyl-hydrazon versetzte man 3,9 g des Oxymethylenderivats in 1—2 ccm Alkohol mit einer warm gesättigten alkoholischen Lösung von 1,6 g Acetyl-hydrazin, wobei sich unter Selbsterwärmung sofort hellgelbe Nadeln ausschieden. Man hielt noch 1—2 Stunden auf 40—50° und

[1]) Auwers, Bahr u. Frese, Liebigs Ann. Chem. **441**, 54 (1925).
[2]) Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 463 (1924).
[3]) J. prakt. Chem. [2] **134**, 89 (1932).

filtrierte dann das Reaktionsprodukt ab. Seine Menge betrug 4,5 g = 87% d. Th., sein Schmelzpunkt lag bei 140° und erhöhte sich durch Umkrystallisieren auf 141°. Warzenförmig verwachsene Krystalle; leicht löslich in Eisessig und Essigester, ziemlich leicht in Aceton und Benzol, schwer in Äther.

37,20 mg Subst.: 4,05 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,3

Mehrfache Versuche, das Acetyl-hydrazon durch Behandlung mit eiskaltem Phosphoroxychlorid in ein acetyliertes Pyrazol zu verwandeln, hatten keinen Erfolg.

Auch aus dem bereits bekannten Benzoyl-hydrazon[1]) erhielt man bei der gleichen Behandlung nur ein rotes, unscharf schmelzendes Produkt, das sich nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ.

Carbäthoxy-hydrazon. Zu 4 g Oxymethylen-tetralon gab man eine heiße gesättigte alkoholische Lösung von 2,5 g Carbäthoxy-hydrazid, kühlte etwas ab und fügte 1 Tropfen 2 n-Salzsäure und ein paar Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach kurzem Stehen bei 40—50° schied sich ein dichter Krystallbrei aus; eine weitere Menge gewann man durch Verdunsten des Filtrats. Gesamtausbeute 4,8 g = 80% d. Th. Rohprodukt vom Schmp. 111—113°. Der reine Körper krystallisiert aus Methylalkohol in derben, durchsichtigen Nadeln und schmilzt bei 118—118,5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in Benzol und Äther, schwer in Petroläther.

31,02 mg Subst.: 2,95 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 10,8 Gef. N 10,8

2-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol. 1,2 g Carbäthoxy-hydrazon gab man in 6 ccm eiskaltes Phosphoroxychlorid, ließ die gelbe Lösung über Nacht stehen und goß sie dann auf Eis. Das ausgeschiedene gelbe, harzige Produkt wurde samt der wäßrigen Schicht mehrfach mit Äther durchgeschüttelt, jedoch löste es sich nur zum Teil. Die Lösung wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben,

[1]) a. a. O., S. 92.

wurde mit Benzin (Sdp. 80°) verrieben und dann daraus umkrystallisiert. Feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 66—67°. Leicht löslich. Eine Mischung mit dem früher dargestellten, bei 63—64° schmelzenden isomeren 1-Derivat[1]) wies eine starke Schmelzpunktserniedrigung auf.

4,050 mg Subst.: 0,4410 ccm N (24°, 723 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,9

Zur Ergänzung der früheren Angaben über das Semicarbazon des Oxymethylen-tetralons[2]) und das Dihydronaphtho-pyrazol[2]) möge die Beschreibung der folgenden beiden Versuche dienen:

Beim Vermischen einer Lösung von 9 g salzsaurem Semicarbazid und 11,5 g krystallisiertem Natriumacetat in 40 ccm Wasser mit einer Lösung von 14 g Oxymethylen-tetralon in 25 ccm Alkohol schied sich sofort ein dicker, orangegelber Brei des Semicarbazons aus. Man erwärmte noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad, saugte ab, wusch 2-mal mit Wasser und 2-mal mit Methylalkohol und trocknete dann auf dem Wasserbad. 16,3 g = 87,6% d. Th. Semicarbazon, das scharf bei 199—200° schmolz. 14 g Semicarbazon wurden mit einem Gemisch von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 45 ccm Wasser bis zur Lösung auf dem Wasserbad und dann noch kurze Zeit im Baboschen Trichter erhitzt. Man verdünnte mit Wasser, filtrierte, goß von öligen Bestandteilen, die sich beim Stehen abgeschieden hatten, ab und fällte mit Ammoniak. Der im Mörser fein zerriebene Niederschlag wog nach dem Trocknen auf dem Wasserbad 8,6 g = 83,5% d. Th. und schmolz bei 121—122°. Umkrystallisieren aus Schwerbenzin erhöhte den Schmelzpunkt des Dihydronaphtho-pyrazols auf 122—122,5°.

N-Methyl-dihydronaphtho-pyrazole

Zu einer Lösung von 2,1 g Natrium in 30 ccm abs. Methylalkohol gab man 10,2 g Dihydronaphtho-pyrazol und 7,5 ccm Jodmethyl, kochte bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Das Ge-

[1]) a. a. O., S. 96.
[2]) a. a. O., S. 92 f.

misch der Methylderivate ging unter 13 mm Druck zwischen 184° und 190°, davon die Hauptmenge bei 187°, als farbloses Öl über. Nur ganz zum Schluß kamen gelbe Tropfen. Die Menge betrug 9,0 g = 81,8% d. Th.

Man löste das Öl in 300 ccm Äther und gab dazu eine Auflösung der äquivalenten Menge (11,2 g) Pikrinsäure in 300 ccm feuchtem Äther in Anteilen von 100, 100, 50 und 50 ccm hinzu. Die erste Fällung wog 6,15 g, schmolz bei 182—184° und bestand ganz überwiegend aus dem Pikrat des 1-Derivats. Beim Umkrystallisieren aus Aceton erhielt man 4,65 g hell citronengelbe, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 187—187,5°, also reines 1-Derivat. Dazu kamen beim Einengen des Filtrats noch 0,65 g, die bei 186—187° schmolzen. Erst bei starkem Einengen schieden sich 0,45 g eines Gemisches vom Schmelzpunkt 167—171° aus.

Die Niederschläge II—IV waren stärker gelb gefärbt. Ihre Mengen betrugen: 5,90 g (Schmp. 162—166°), 2,65 g (Schmelzpunkt 166,5—168°), 2,25 g (Schmp. 163—166°). III war fast reines 2-Derivat und schmolz nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Aceton konstant bei 168—169°. Auch II und IV enthielten überwiegend 2-Derivat, denn man gewann aus ihnen durch Umkrystallisieren aus Aceton 5,95 g fast reines 2-Derivat (Schmp. 164—168°) und 2,45 g eines Gemisches, das von 159° bis 164° schmolz.

Ein Gemisch etwa gleicher Teile der reinen isomeren Pikrate schmilzt bei 154—159°.

Um die freien Methyl-pyrazole zu gewinnen, zersetzte man die Pikrate mit überschüssiger Natronlauge, zog die Basen mit Äther aus, schüttelte die Lösungen mehrfach mit Natronlauge und Wasser durch, trocknete und verdampfte schließlich den Äther.

Das 1-Derivat ließ sich ohne Schwierigkeit aus einem Claisen-Kolben destillieren und siedete unter 12 mm Druck bei 174°, was genügend mit dem früheren Befund 175° bis 175,5°/11 mm korr. übereinstimmt. Die Base stellte ein fast farbloses, sehr zähflüssiges Öl dar.

Dagegen bot die Destillation des noch nicht in freiem Zustand dargestellten 2-Derivates wegen des außerordentlich

starken Schäumens ungewöhnliche Schwierigkeiten. Erst als die Base zum zweiten Male aus einem sehr geräumigen Kolben destilliert wurde, ging sie bei 180°/12 mm einigermaßen glatt über. Auch diese Base ist nur schwach gefärbt und sehr zähflüssig.

4,5-Dihydronaphtho-isoxazol

Zu einem Gemisch von 21 g Oxymethylen-tetralon und einer konz. wäßrigen Lösung von 9 g salzsaurem Semicarbazid gab man unter Kühlung so viel Alkohol, daß eine klare Lösung entstand und ließ über Nacht stehen. Man verdünnte darauf stark mit Wasser, schüttelte 3-mal mit Äther aus, trocknete den Auszug über Natriumsulfat und rektifizierte. Nach einem geringen Vorlauf ging das Isoxazol unter einem Druck von 12—13 mm von 167—171° als gelbes Öl über. Schlieren wurden dabei nicht beobachtet, was für die Einheitlichkeit des Produktes spricht. Im Kolben blieb fast nichts zurück.

Eine Lösung von 11 g Isoxazol in 40 ccm Alkohol versetzte man mit 10 g Sublimat in 40 ccm Alkohol, brachte die sofort ausgeschiedene Doppelverbindung durch Erhitzen wieder in Lösung und ließ über Nacht krystallisieren. Es hatten sich lange, farblose Spieße (13,7 g) ausgeschieden, die bei 132° anfingen zu erweichen und bei 142° geschmolzen waren. Durch vorsichtiges, schrittweises Einengen des Filtrats gewann man weitere Mengen des gleichen Körpers; auch in der letzten Mutterlauge wurde nichts anderes gefunden, insbesondere kein freies Isoxazol.

Zur Zerlegung kochte man die Substanz 20—30 Minuten mit konz. Salzsäure, machte dann alkalisch, trieb das Isoxazol mit Wasserdampf über, nahm es in Äther auf und rektifizierte nach dem Trocknen. Unter starkem Schäumen ging das Isoxazol bei 163°/11—12 mm konstant über. Goldgelbes, zähflüssiges Öl.

41,96 mg Subst.: 2,97 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{11}H_9ON$ Ber. N 8,2 Gef. N 8,0

2-Cyan-tetralon-(1)

Zu einer Lösung von 1,0 g Isoxazol in abs. Äther gab man eine abs. methylalkoholische Lösung von 0,2 g Natrium-

methylat, wobei sich die Mischung braun färbte. Man verdünnte darauf mit Wasser, hob die ätherische Schicht ab und arbeitete sie auf. Sie hinterließ nur Spuren eines Öls. Die wäßrig-alkoholische Schicht schied beim Ansäuern ein dickes, braunes Öl ab, das in Äther über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Äthers erstarrte der Rückstand krystallinisch. Seine Menge betrug 1,0 g. Der anfangs bei 74—76,5° liegende Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren

Spektrochemisches

Tabelle

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t
1	Dihydronaphtho-pyrazol *in Chin.*	$C_{11}H_{10}N^{I\,N-}N^{=C}\vdash_4$	170,10	16,590	21,0	1,1088
	Chinolin				20,1	1,0919
	desgl. *in Chinolin*			11,768	20,1	1,1037
	Chinolin				20,1	1,0927
2	1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{12}H_{12}N^{II\,N-}N^{=C}\vdash_4$	184,12	100	16,9	1,1523
	desgl. *in Chinolin*			13,139	19,8	1,1010
	Chinolin				19,8	1,0930
3	2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol	$C_{12}H_{12}N^{II\,N-}N^{=C}\vdash_4$	184,12	100	20,8	1,1337
	desgl. *in Chinolin*			19,328	20,9	1,1006
	Chinolin				20,9	1,0920
4	1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol *in Chinolin*	$C_{13}H_{12}O''$ $N^{-CO.R\,N-}N^{=C}\vdash_4$	212,12	14,734	18,3	1,1076
	Chinolin				18,3	1,0942
	desgl. *in α-Methyl-naphthalin*			13,790	20,5	1,0398
	α-Methyl-naphthalin				20,5	1,0200
5	1 - Carbäthoxy - dihydronaphtho-pyrazol *in Chinolin*	$C_{14}H_{14}O{<}O''$ $N^{-COOR\,N-}N^{=C}\vdash_4$	242,13	15,479	20,7	1,1080
	Chinolin				20,7	1,0922
6	2 - Carbäthoxy - dihydronaphtho-pyrazol *in Chinolin*	$C_{14}H_{14}O{<}O''$ $N^{-COOR\,N-}N^{=C}\vdash_4$	242,13	6,615	21,1	1,0999
	Chinolin				21,1	1,0919
7	4,5-Dihydronaphtho-isoxazol	$C_{11}H_9O{<}^{O-}N^{=C}\vdash_4$	171,08	100	19,1	1,1893

aus Methylalkohol auf 79°. Flache, gelbliche Prismen. Im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Benzin, wenig in Petroläther.

39,34 mg Subst.: 2,75 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{11}H_9ON$ Ber. N 8,2 Gef. N 8,0

Von verdünnter Natronlauge wird der Körper leicht aufgenommen.

Beobachtungsmaterial

II

n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	Nr.
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1,62268	1,63117	1,65342	49,92	51,74	50,31	52,17	1,30	1,79	+1,82	+1,86	+0,49	1
1,61744	1,62617	1,64848										
1,62205	1,63044	1,65272		52,39		52,73		1,70	+2,47	+2,42	+0,40	
1,61789	1,62662	1,64893										
1,62167	1,62955	1,64999	54,68	56,25	55,11	56,82	1,40	2,03	+1,57	+1,71	+0,63	2
1,61858	1,62714	1,64921		56,08		56,60		1,96	+1,40	+1,49	+0,56	
1,61803	1,62676	1,64907										
1,61533	1,62311	1,64302	54,68	56,70	55,11	57,28	1,40	2,03	+2,02	+2,17	+0,63	3
1,61681	1,62533	1,64716		56,36		56,93		2,01	+1,68	+1,82	+0,61	
1,61753	1,62626	1,64857										
1,61853	1,62722	1,64975	59,39	62,28	59,84	63,00	1,48	2,63	+2,89	+3,16	+1,15	4
1,61871	1,62744	1,64975										
1,61013	1,61855	1,64038		63,13		63,87		2,58	+3,74	+4,03	+1,10	
1,60849	1,61683	1,63845										
1,61493	1,62337	1,64531	65,35	68,76	65,82	69,37	1,53	2,45	+3,41	+3,55	+0,92	5
1,61762	1,62635	1,64866										
1,61619	1,62462	1,64680	65,35	67,24	65,82	67,58	1,53	2,15	+1,89	+1,76	+0,62	6
1,61744	1,62617	1,64848										
1,60701	1,61504	1,63620	48,61	49,68	48,97	50,20	1,21	1,90	+1,07	+1,23	+0,69	7

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Universität Bern

Untersuchungen über den Kork, VIII.

Das Korkwachs

Von **Fritz Zetzsche** und **Ernst Lüscher**

(Eingegangen am 15. September 1937)

Das Korkwachs, aus dem bereits 1815 eine wachsartige Substanz, das Cerin[1]), isoliert wurde, ist trotz der seither erreichten Fortschritte in der Wachs- und Fettchemie nie eingehend untersucht worden.

Eine nähere Kenntnis der Zusammensetzung des Korkwachses ist aber erwünscht, da von Scurti und Tommasi[2]) ein genetischer Zusammenhang zwischen den Bausteinen des Wachses und des Suberins vermutet wird, in dem die Säuren des Suberins durch oxydative Umwandlung der Säuren des Korkwachses entstanden sein sollen. Diese Auffassung, die Korkfettsäuren als sekundäre, womöglich postmortale Gebilde betrachtet, sollte erwarten lassen, daß die Suberinfettsäuren zu denen des Korkwachses in einem engen chemischen Zusammenhang stehen. Darüber hinaus könnten aber auch andere Wachsbestandteile, wie Alkohole, als Ausgangsmaterial für den phytochemischen Aufbau des Suberins gedient haben.

Eine bessere Kenntnis des Korkwachses ermöglicht ferner festzustellen, ob das Wachs eine von anderen Rindenwachsen abweichende Zusammensetzung hat. Die Möglichkeit eines solchen Vergleiches liegt vor, da von Zellner[3]) und Mitarbeitern eine größere Zahl Rindenwachse untersucht wurden.

---

[1]) Chevreul, Ann. Chim. **96**, 141 (1815).
[2]) Scurti u. Tommasi, Ann. Staz. Chim. Agrar. Roma II, **9**, 145.
[3]) Zellner u. Mitarbeiter, Mh. Chem. **44**, 46—48, **56**, **59**, **64**.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde das Korkwachs in saure und nichtsaure Bestandteile zerlegt. Erstere machen ungefähr 26 %, letztere rund 74 % aus.

Wir konnten folgende Substanzen feststellen:

1. Säuren: Linol-, Öl-, Arachin-, Cerotin-, α-Oxyarachin-, Phellon- (α-Oxybehen-) und eine Säure $C_{30}H_{48}O_3$, die identisch mit Oleanolsäure zu sein scheint. Ferner wurden Harzsäuren gefunden, die aber nicht in definierte Verbindungen getrennt werden konnten, und ein Fettsäuregemisch enthalten, das wohl hauptsächlich aus Stearinsäure besteht.

2. Nichtsäuren: Alkohol $C_{21}H_{44}O$, Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$, der identisch ist mit dem von Zellner[1]) aus dem Rindenwachs von Platanus orientalis isolierten Körper, das Hessesche Phytosteringemisch, Cerin und Friedelin. Als vorläufig nicht trennbar erwies sich eine salbenähnliche Masse von der Durchschnittszusammensetzung $C_{18}H_{30}O$, die jedenfalls alkoholische Substanzen enthält.

Die im Suberin und Cutin[2]) gefundenen Säuren sind bis auf die Eikosandicarbonsäure gesättigte und ungesättigte Oxy-mono- und -dicarbonsäuren: Phloion-, Phloionol-, Suberin-, Suberol-, Cutin-, Cutinin- und Phellonsäure.

Bei der Beurteilung der Rindenwachse ist zu beachten, daß sie stets ein Gemisch der eigentlichen Wachse mit den Lipoiden des Zellinhaltes, besonders der Reservefette sein müssen, wenigstens immer dann, wenn wie bei der Mehrzahl der untersuchten Rindenwachse das Wachs durch Extraktion gewonnen werden mußte. Von den im Korkwachs gefundenen Substanzen dürften die Linol-, Ölsäure und das stearinsäurehaltige Fettsäuregemisch wohl dem Reservefett entspringen. Für die Cerotinsäure ist es zweifelhaft, ob sie dem Reservefett oder dem eigentlichen Wachs zuzuzählen ist. Die Arachin- und die Oxyarachinsäure aber sind Bestandteile des Wachses, da sie vor erfolgter Verseifung des Korkwachses in einem in Alkohol–Aceton sehr schwer löslichen Anteil enthalten sind, der nach der Verseifung neben Friedelin und Cerin diese beiden Säuren

[1]) Zellner, Mh. Chem. **46**, 325 (1925).

[2]) Zetzsche u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **14**, 632, 642, 846, 849 (1931); Legg u. Wheeler, J. Chem. Soc., London, **127**, 1412 (1925).

liefert. Die Oxyarachinsäure war bisher nicht im Pflanzenreiche aufgefunden. Die Harzsäuregruppe gehört zu dem in allen verholzten Geweben anzutreffenden Harzanteil. Aus dem eigentlichen Wachse stammen die Säure $C_{30}H_{48}O_3$, die Alkohole Cerin, Friedelin, die kennzeichnend für das Korkwachs sind, $C_{21}H_{44}O$ und $C_{24}H_{42}O_2$. Die Phellonsäure müßte wie die Oxyarachinsäure dem Korkwachs zugerechnet werden, wenn nicht nach unseren Erfahrungen die Möglichkeit nahe läge, daß sie erst durch den Aufarbeitungsgang aus dem Suberin abgespalten wurde.

Sie ist offenkundig am losesten in den polymeren Verband des Suberins eingebaut, denn durch Einwirkung von Mineralsäuren[1]) und bei der Acetolyse[1]) des Suberins wird sie vornehmlich abgespalten. Wir überzeugten uns nun neuerdings, daß bei der Extraktion in der Hitze laufend kleine Mengen Phellonsäure im Extrakt erhalten werden[2]). Mit dieser Auffassung deckt sich auch die kleine Menge Phellonsäure, die im Korkwachs gefunden wurde. Ihr Anteil beträgt nur etwa 0,5%.

So bleibt von sämtlichen im Korkwachs gefundenen Säuren nur die Oxyarachinsäure, die nahe Verwandtschaft mit den bisher bekannt gewordenen Säuren des Suberins aufweist. Von den Alkoholen kämen als Ausgangsmaterial einer oxydativen Umwandlung in die Suberinfettsäuren nur das Gemisch der höheren Paraffinalkohole vom Typus $C_{21}H_{44}O$ in Frage, die sterinoiden Verbindungen Cerin, Friedelin, $C_{24}H_{42}O_2$ und $C_{30}H_{48}O_3$ scheiden ohne weiteres aus. Unserer Ansicht nach gibt die Zusammensetzung des Korkwachses keinen begründeten Anhalt für die Vermutung von Scurti und Tommasi, vielmehr sind Cutin und Suberin keine sekundären Gebilde der mit ihnen vergesellschafteten Kutikularwachse, sondern spezifische Aufbauprodukte des Pflanzenorganismus. Suberin (Cutin) und Wachs entstehen nicht eins aus dem anderen, sondern eins neben dem anderen, wobei manche Bausteine, wie die α-Oxysäuren, beiden gemeinsam sein können.

Der Vergleich des Korkwachses mit anderem Rindenwachs zeigt kein grundsätzlich verschiedenes Bild. Die Gruppe höherer Fettalkohole, die in den meisten Wachsen aufgefunden wurde,

---

[1]) Zetzsche u. Rosenthal, Helv. chim. Acta **10**, 356, 360 (1927).
[2]) Karrer, Peyer u. Zega, Helv. chim. Acta **5**, 856 (1923).

ist vertreten. Es handelt sich dabei meist um Gemische der Alkohole der C_{20}-Reihe, unter denen nach den Angaben von Zellner[1]) der Cerylalkohol vorzuherrschen pflegt. Die Gruppe der Fettsäuren bietet auch eine normale Zusammensetzung. Oxyfettsäuren wurden allerdings von Zellner nicht aufgefunden, doch dürften ihm häufig nicht für derartige Untersuchungen genügend große Mengen zur Verfügung gestanden haben. Sehr gut reiht sich das Korkwachs mit seinen terpenoiden Bestandteilen, dem Cerin, Friedelin, dem Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ und der Säure $C_{30}H_{48}O_3$, in die Rindenwachse ein, besonders wenn die Wachse ihm nahe verwandter Gewächse zum Vergleich herangezogen werden. Quercus suber steht mit den Familien der Betulaceae und Fagaceae in der Reihe der Fagales. In den Vertretern dieser Reihe wurden stets reichlich solche terpenoide Verbindungen aufgefunden, so in der Weißbuche, Hasel, Birke, Grauerle, Schwarzerle und Buche[2]). Einzig im Rindenwachs einer nahen Verwandten der Korkeiche, der Castanea sativa[2]), konnte bisher kein Vertreter dieser Körperklasse festgestellt werden.

Experimenteller Teil

Gang der Aufarbeitung des Korkwachses

200 g durch Extraktion des Korkmehles mit Alkohol–Benzol erhaltenes Rohwachs wurde zur Entfernung der Gerbstoffrote nacheinander 3-mal mit einer 5%-igen Natriumsulfitlösung, 1-mal mit 1%-iger Salzsäure und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Das getrocknete Wachs wurde nun zerrieben und mehrere Wochen unter häufigem Umschütteln in der 20-fachen Menge Benzol–Alkohol 70:30 stehen gelassen. Der krümelige Rückstand P im Gewicht von 38 g bestand zum größten Teil aus Friedelin und Cerin. Das Filtrat wurde eingedampft. Es blieb eine dunkle halbfeste Masse, die nach wochenlangem Stehen erhärtete. Sie wurde in einem Gemisch von 1,5 Liter Alkohol–Aceton 1:1 durch längeres Kochen gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich eine hellbraune Masse A im Gewicht von 25 g aus. Aus dem Filtrate wurde nach Ab-

[1]) a. a. O.

[2]) Zellner, a. a. O.; Brunner u. Wöhrl, Mh. Chem. **63**, 368 (1933); **64**, 21 (1934).

destillieren des Lösungsmittels eine dunkelbraune klebrige Masse B erhalten, im Gewicht von 136 g. Aus A wurden Arachin-, α-Oxyarachinsäure und nochmals Cerin und Friedelin erhalten.

Die Aufarbeitung der Masse B kann hier nur in großen Zügen geschildert werden. Es sei in bezug auf Einzelheiten auf die Dissertation von E. Lüscher, Bern 1936 „Der Zusammenhang des Suberins mit dem Korkwachs" verwiesen.

Die Masse B wurde mit 6%-igem alkoholischem Natriumhydroxyd verseift, heiß abfiltriert, mit Kohlendioxyd das überschüssige Natriumhydroxyd ausgefällt, der dunkle Carbonatrückstand abgesaugt und wiederholt mit Alkohol heiß ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rücktand mit verd. Salzsäure zerlegt und der Fettsäurekuchen nach dem Trocknen öfters mit Äther ausgezogen. Aus dem Äther wurde ein bräunlicher, fester Rückstand B_4 im Gewicht von 88 g erhalten. Der Hauptteil der durch diese Operationen abgetrennten Substanzen befand sich im Carbonatrückstand in Form einer durch Behandlung mit verd. Salzsäure erhaltenen dunkelbraunen klebrigen Masse B_a.

Die Fraktion B_4 wurde in 880 ccm Alkohol gelöst und mit einer siedenden Lösung von 44 g Bleiacetat in 210 ccm Alkohol versetzt. Die über Nacht ausgefallenen Bleisalze wurden abfiltriert, mit verd. Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand öfters mit Petroläther ausgezogen. Aus dem unlöslichen Anteil B_g wurde die Phellonsäure gewonnen. Der lösliche Anteil wurde nochmals zur weiteren Reinigung in die Bleisalze verwandelt. Aus ihnen wurde ein Gemisch gesättigter Fettsäuren erhalten, unter denen die Cerotinsäure festgestellt wurde.

Das Filtrat der in Alkohol löslichen Bleisalze + Neutralkörper wurde eingedampft, der Rückstand mit verd. Salzsäure behandelt, in Äther aufgenommen, von einem geringen unlöslichen Anteil abfiltriert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wiederholt mit Petroläther extrahiert. Aus dem unlöslichen Anteil D_1 konnte die Säure $C_{30}H_{48}O_3$ und der Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ isoliert werden.

Dem löslichen Teil D_2 wurden mit verd. Kalilauge die Säuren F_1 entzogen, die hauptsächlich aus Öl- und Linolsäure bestanden. Im Äther verblieben die Neutralkörper F_2 in Form einer vaselinähnlichen Masse, aus der das Phytosteringemisch von Hesse und der Wachsalkohol $C_{21}H_{44}O$ abgetrennt werden konnten.

Bei diesem Aufarbeitungsgang wurden eine ganze Reihe von mehr oder minder großen Neben- und Mischfraktionen erhalten, die meist nicht aufgearbeitet wurden.

Aufarbeitung der Fraktion A

Die Substanz wurde in siedendem Aceton bis auf einen kleinen Teil gelöst, abfiltriert und zur Auskrystallisation stehen gelassen. Der ausgefallene Anteil wurde in 1 Liter Alkohol in der Siedehitze aufgenommen, und ein unlöslicher dunkelbrauner Anteil im Heiztrichter abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Tierkohle entfärbt und abgekühlt. Es schieden sich 15,5 g einer hellbraunen krystallinen Masse vom Schmp. 68—69° aus. Aus der Mutterlauge wurde beim Eindampfen ein im wesentlichen aus Friedelin und Cerin bestehendes Produkt gewonnen. Durch Verseifen obiger Substanz mit alkoholischem Natriumhydroxyd wurden Natriumsalze von Fettsäuren gewonnen. Sie wurden in die Kaliumsalze verwandelt und aus Alkohol–Benzol 3:1 und anschließend aus Eisessig umkrystallisiert. Die wieder in Freiheit gesetzte Säure wurde aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Dann wurde sie mit Petroläther wiederholt am Rückflußkühler ausgezogen. Die aus dem Lösungsmittel erhaltene Säure wurde wiederholt nacheinander aus 95%-igem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und abs. Alkohol umkrystallisiert. Sie wurde in farblosen kleinen Krystallschüppchen vom Schmelzpunkt 73—74° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit Arachinsäure gab keine Depression. Ein Teil der Säure wurde mit Diazomethan in den Methylester verwandelt, dessen Schmp. 54° und Mischschmp. 54° betrug.

Der in Petroläther unlösliche Anteil wurde in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 200 ccm Petroläther versetzt, wodurch die Oxysäure feinkörnig ausfiel. Sie wurde nochmals gleich behandelt und öfters aus Chloroform umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der Säure war 91—92° und blieb auch bei

weiterem Umkrystallisieren konstant. Mischschmelzpunkt mit α-Oxyarachinsäure 91—92°. Der mit Diazomethan erhaltene und aus Alkohol–Chloroform 3 : 1 umkrystallisierte Methylester schmolz bei 63—64°.

4,925 mg Subst.: 13,250 mg CO_2, 5,295 mg H_2O und 0,007 mg Rückstand. — 3,281 mg Subst.: 2,292 mg AgJ.

$C_{21}H_{42}O_3$	Ber.	C 73,62	H 12,37	CH_3O	9,06
	Gef.	„ 73,48	„ 12,05	„	9,23

Aufarbeitung der Fraktion B_g

Die in Petroläther unlösliche Säure wurde in das Kalisalz verwandelt, das mehrmals aus Alkohol–Benzol 3 : 1 unter Zusatz von Tierkohle und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Das gelbliche Salz wurde in Alkohol gelöst und mit verd. Salzsäure in die freie Säure umgesetzt. Sie wurde wiederholt aus Alkohol, Chloroform und Methanol mit Entfärbungskohle umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt betrug 93—93,5°. Weiteres Umkrystallisieren aus Dioxan und Chloroform ließ den Schmelzpunkt unverändert. Ein Mischschmelzpunkt mit Phellonsäure vom Schmelzp. 96° lag bei 94—95°.

3,526 mg Subst.: 9,506 mg CO_2, 3,841 mg H_2O und 0,006 mg Rückstand.

$C_{22}H_{44}O_3$	Ber.	C 74,08	H 12,45	Gef.	C 73,65	H 12,21

Aus der Säure wurde mit Diazomethan in Äther–Methanol 5 : 1 der Methylester dargestellt, der aus Petroläther bei längerem Aufbewahren bei — 2° in feinen Kryställchen erhalten wurde. Schmelzp. 73,5—74°.

5,088 mg Subst.: 13,685 mg CO_2, 5,630 mg H_2O. — 4,658 mg Subst.: 2,230 mg AgJ. — 0,0112 g Subst.: 0,1248 g Campher, $\Delta = 9{,}5°$.

$C_{23}H_{46}O_3$	Ber.	CH_3O 8,37	Mol.-Gew.	370
	Gef.	„ 8,64	„	377

Aufarbeitung der Fraktion B_h

Die Säuren der Fraktion B_h wurden in alkoholischer Lösung mit Magnesiumacetat fraktioniert gefällt. Es wurden 3 Fraktionen erhalten, die jede ein Säuregemisch gaben, das nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol und Methanol bei 60° schmolz. Sie wurden vereinigt und nach einer in einer späteren Mitteilung zu beschreibenden Methode in die Acyl-di-p-Tolylharnstoffe verwandelt. Diese wurden in Benzol gelöst und das

Lösungsmittel abgedampft. Dabei schied sich ein bräunliches öliges Produkt aus, das beim Erkalten zu einem festen Klumpen erstarrte, neben reichlich hellen Krystallen. Nach dem Absaugen wurde das zusammengeballte Produkt herausgelesen. Die Krystalle wurden aus Methanol und Methanol–Chloroform umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 83—84°.

Mischschmelzpunkt mit Cerotyl-di-p-Tolylharnstoff . . . 84°
„ „ Arachyl-di-p-Tolylharnstoff . . . 82°
„ „ Stearyl-di-p-Tolylharnstoff . . . 81°
„ „ Palmityl-di-p-Tolylharnstoff. . . 77°

5,232 mg Subst.: 15,155 mg CO_2, 5,160 mg H_2O und 0,027 mg Rückstand. — 3,395 mg Subst.: 0,127 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{41}H_{60}O_2N_2$	Ber.	C 79,55	H 10,75	N 4,53
	Gef.	„ 79,38	„ 11,09	„ 4,36

Die Zusammensetzung des zusammengeballten Produktes spricht für das Vorhandensein der Stearinsäure.

Aufarbeitung der Fraktion D_1

Die Fraktion D_1 wurde aus 80 %-igen Alkohol umkrystallisiert. Direkt und durch Einengen der Mutterlaugen wurden 7,4 g eines gelblichen, krystallinen Produktes erhalten vom Schmp. 243—244°. Da durch Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff eine völlige Trennung der beiden Hauptbestandteile nicht erreicht wurde, wurde die Substanz in viel Äther aufgenommen und mit 1 %-iger Kalilauge durchgeschüttelt. Es schied sich ein schwer lösliches Kalisalz aus. Aus diesem wurde die Säure freigemacht und nochmals aus Äther diesmal in das Natriumsalz verwandelt. Nach dem Trocknen wurde es aus Alkohol : Benzol 2 : 3 unter Zusatz von Entfärbungskohle 2-mal umkrystallisiert und in farblosen, feinen Nädelchen in einer Ausbeute von 2 g erhalten. Es schmilzt bis 320° nicht. Durch Zerlegung des Salzes mit verd. Salzsäure wurde die Säure gallertig erhalten. Durch Lösen in abs. Alkohol–Chloroform 1 : 3 und Stehenlassen bei — 6° konnte sie krystallin erhalten werden. Am leichtesten krystallisierte sie aus Methanol beim Aufbewahren im Kühlschrank bei — 2° in feinen, seideglänzenden Nadelbüscheln. Sie zersetzt sich unter Bräunung im offenen Röhrchen bei 295°, im geschlossenen Röhrchen schmilzt sie bei 302°. Im Schmelzpunktsapparat nach Kofler

ist von 233° an Sublimation zu beobachten. Sie krystallisiert mit einer Molekel Methanol und gibt die Cholestolprobe nach Liebermann.

Die bei 100° getrocknete Säure gab:

4,948 mg Subst.: 13,790 mg CO_2, 4,770 mg H_2O. — 0,2454 g Subst. verloren bei 150° 0,0170 g H_2O.

$C_{30}H_{48}O_3 . CH_4O$	Ber.	C 76,17	H 10,71
$C_{31}H_{50}O_3 . CH_4O$	„	„ 76,43	„ 10,83
	Gef.	„ 76,01	„ 10,78

Gew.-Verl. bei 150° Ber. CH_4O 6,55 6,38 Gef. CH_4O 6,92

4,689 mg Subst.: 13,518 mg CO_2, 4,291 mg H_2O und 0,003 mg Rückstand.

$C_{30}H_{48}O_3$	Ber.	C 78,89	H 10,60
$C_{31}H_{50}O_3$	„	„ 79,08	„ 10,71
	Gef.	„ 78,68	„ 10,25

Der durch Diazomethan aus der Säure erhaltene und aus Methanol in feinen, langen Nadeln erhaltene Methylester begann bei 200° zu sintern, bei 205° zu schmelzen und war bei 209° klar geschmolzen.

4,630 mg Subst.: 13,400 mg CO_2, 4,470 mg H_2O. — 3,247 mg Subst.: 1,555 mg AgJ.

$C_{31}H_{50}O_3$	Ber.	C 79,08	H 10,71	CH_3O 6,59
$C_{32}H_{52}O_3$	„	„ 79,27	„ 10,82	„ 6,40
	Gef.	„ 78,93	„ 10,80	„ 6,33

Das Bromlacton der Säure wurde erhalten durch Lösen in Eisessig und Versetzen mit einer 10 %-igen Brom–Eisessiglösung bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe. Durch Zugabe von Wasser wurde das gebildete Bromid ausgefällt, abgesaugt und aus Eisessig–Chloroform 2 : 1, abs. Alkohol und Äther–Chloroform 1 : 1 umkrystallisiert. Es wurde in harten, kompakten Krystallen vom Schmp. 234—236° unter Gasentwicklung und Rotfärbung erhalten.

4,979 mg Subst.: 12,180 mg CO_2, 3,950 mg H_2O. — 3,086 mg Subst.: 0,448 mg Br.

$C_{30}H_{47}O_3Br$	Ber.	C 67,30	H 8,78	Br 14,93
$C_{31}H_{49}O_3Br$	„	„ 67,77	„ 8,99	„ 14,55
	Gef.	„ 66,75	„ 8,87	„ 14,52

Mit der Ursonsäure[1]) $C_{30}H_{48}O_3$ ist unsere Säure nicht identisch, wie die starke Depression der Mischschmelzpunkte

[1]) Sando, J. Bio. Chem. **90**, 477 (1931).

der freien Säure und ihre Methylester ergab. Wir danken Herrn Sando für die freundliche Überlassung der Vergleichssubstanzen.

Dagegen scheint sie mit der Oleanolsäure identisch zu sein, deren Schmp. zu 306—308° (korr.), deren Methylester–Schmp. zu 196—198° (korr.) und deren Bromlacton–Schmp. zu 242,2—242,4 (korr.) angegeben wird[1]). Da für die Oleanolsäure noch nicht völlig sicher ist, ob sie der C_{30}- oder C_{31}-Reihe angehört, haben wir oben beide Berechnungen angeführt. Eine Entscheidung läßt sich auch auf Grund unserer Analysen nicht fällen.

Der durch Verdampfen des Äthers erhaltene Neutralkörper wurde aus Tetrachlorkohlenstoff–Chloroform 5:1 2-mal umgelöst. Es wurden 1,8 g einer schwachgelben amorphen Substanz vom Schmp. 214° erhalten, die nach 4-maligem Umlösen aus Chloroform den konstanten Schmp. 245—246° aufwies. Aus der Acetylverbindung konnte durch Verseifung die Substanz endlich aus Chloroform krystallin erhalten werden. Die farblosen, feinen Nadeln schmolzen unverändert bei 245—246°.

4,664 mg Subst.: 13,885 mg CO_2, 4,900 mg H_2O.

$C_{24}H_{42}O_2$ Ber. C 79,56 H 11,70 Gef. C 79,59 H 11,53

Die Substanz zeigt die Cholestolprobe nach Liebermann, die Reaktion nach Hager-Salkowski gab nur den Farbwechsel von Rot nach Purpur, die grüne Fluorescenz der Schwefelsäure und der Farbübergang der Chloroformlösung von Purpur über Blau, Grün nach Gelb blieb aus. Von Digitonin wird die Substanz $C_{24}H_{42}O_2$ nicht gefällt.

Die Acetylverbindung wurde durch 8-stündiges Kochen von 0,5 g des Alkohols in 7 ccm Acetanhydrid und Ausfällen mit Methanol erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff–Methanol 1:3 wurden stäbchenförmige Nadeln vom Schmp. 214—216° erhalten.

5,110 mg Subst.: 14,415 mg CO_2, 4,540 mg H_2O.

$C_{26}H_{44}O_3$ Ber. C 77,17 H 10,10 Gef. C 76,94 H 9,94

[1]) A. Winterstein u. W. Hämmele, Z. physiol. Chem. **119**, 56 (1931); L. Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **20**, 327, 1193 (1937) begründen die C_{30}-Formel.

Ein Bromderivat der Verbindung wurde erhalten, indem der Alkohol in Eisessig–Chloroform 2:1 gelöst und mit einer Brom–Eisessiglösung bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe versetzt wurde. Es wurde in abgeplatteten, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 114° gewonnen.

3,312 mg Subst.: 0,590 mg Br.

$C_{24}H_{41}O_2Br$ Ber. Br 18,11 Gef. Br 17,82

Der Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ scheint mit dem von Zellner[1]) in Platanus orientalis gefundenen identisch zu sein. Ein Mischschmelzpunkt mit der uns von Zellner mit dem Schmp. 250° zur Verfügung gestellten Substanz, wofür wir ihm bestens danken, gab keine Depression. Er lag bei 246—247°, während Zellner für das Acetat seiner Substanz den Schmp. 217° und für das Bromderivat den Schmp. 125° angibt.

Aufarbeitung der Fraktion F_1

Die Fraktion F_1 wurde in abs. alkoholischer Lösung mit einer 4%-igen Lithiumhydroxydlösung fraktioniert gefällt. Aus dem ausgefällten Salz wurde ein Säuregemisch gewonnen, das durch Behandeln mit Petroläther in Ölsäure und eine annähernd auf eine Oxyölsäure stimmende Säure zerlegt wurde. Die Menge der Ölsäure betrug nahezu 2 g, die der Oxyölsäure nur 0,15 g. Diese Säure ließ sich nach den Angaben von M. v. Schmidt[2]) bei 140° nicht polymerisieren, dürfte also nicht identisch mit der Suberinsäure sein.

Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure wurde nochmals mit Lithiumhydroxyd fraktioniert. Es wurden nach dem Aufnehmen in Petroläther, wobei nochmals ein sehr kleiner Anteil der Oxyölsäure abgetrennt wurden, 3 g Linolsäure erhalten.

0,1107 g Subst.: 0,3098 g CO_2, 0,1094 g H_2O.

$C_{18}H_{32}O_2$ Ber. C 77,10 H 11,40 Gef. C 76,85 H 11,06

Aufarbeitung der Fraktion F_2

Aus 5,3 g der Fraktion wurden mit Digitonin 1,44 g Digitonid — 0,3456 g = 6,5% Sterin — erhalten. Aus dem

[1]) Zellner, Mh. Chem. **46**, 325 (1925).
[2]) Mh. Chem. **25**, 277 (1904); **31**, 347 (1910).

Digitonid wurde das Hessesche Phytosterin vom Schmp. 134,5 bis 135° (Lit. 135°) isoliert. Der Schmelzpunkt des Acetats lag ebenfalls übereinstimmend mit der Lit. bei 119—120°. Aus dem Filtrat der Digitonfällung wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton eine fettige, kleinkrystalline Substanz vom Schmp. 65° erhalten, deren Analyse annähernd auf einen Wachsalkohol $C_{21}H_{44}O$ stimmende Werte gab.

4,705 mg Subst.: 13,980 mg CO_2, 5,810 mg H_2O.

$C_{21}H_{44}O$ Ber. C 80,80 H 14,10 Gef. C 81,04 H 13,81

Vor dem Abtrennen der Fraktionen F_1 und F_2 war der Fraktion D_2 ein in kaltem Methanol schwer lösliches Produkt entzogen worden. Es wurde öfters mit Entfärbungskohle in siedendem Alkohol behandelt Aus der Kohle konnten kleine Mengen einer bei 245—250° schmelzenden Substanz herausgelöst werden. Der aus dem Alkohol gewonnene gelbliche Rückstand wurde mit Petroläther bei Raumtemperatur extrahiert. Es blieb ein farbloses Produkt ungelöst, das wiederholt aus Alkohol, Methanol und Chloroform umkrystallisiert wurde. Es schmolz bei 71°. Der Schmelzpunkt änderte sich auch durch Umkrystallisieren aus Essigester nicht mehr.

4,246 mg Subst.: 12,570 mg CO_2, 5,370 mg H_2O. — 0,0122 g Subst.: 0,1258 g Campher, $\Delta = 12°$.

$C_{21}H_{44}O$	Ber.	C 80,80	H 14,10	Mol.-Gew. 312
	Gef.	„ 80,74	„ 14,15	„ 322

Das Acetylderivat schmolz bei 48°.

Die aus dem Petroläther erhaltene Fraktion stellt eine schwach bräunliche salbenartige Masse dar mit der Durchschnittszusammensetzung $C_{18}H_{30}O$. Ihr konnte mit Digitonin ein Steringemisch vom Schmp. 83° entzogen werden.

Bei dem aus der Fraktion F_1 und F_2 erhaltenen Wachsalkohol handelt es sich unseres Erachtens nicht um eine einheitliche Substanz, sondern um ein Gemisch naher Homologer, zu deren Trennung durch Destillation oder Umkrystallisation die vorhandenen Mengen nicht ausreichten. Zellner glaubt meistens an das Vorliegen des Cerylalkohols $C_{26}H_{54}O$, doch zeigen die angegebenen Schmelzpunkte und Analysen, daß auch in anderen Rindenwachsen diese äußerst schwer trennbaren Gemische höherer Wachsalkohole vorkommen und selten nur

ein einziger auftritt. Z. B. stimmen die Analysenwerte bei Zizyphus vulg. Lam.[1]) am besten auf den Alkohol $C_{23}H_{48}O$. Brunner[2]) hat in dem Rindenwachs von Corylus avellana den Lignoceryl-alkohol $C_{24}H_{50}O$ gefunden.

Für die einzelnen Substanzen lassen sich, bedingt durch die erwiesene komplexe Natur des Korkwachses, nur annähernde Angaben über ihren Gehalt im Korkwachs machen. Wir schätzen den Gehalt von Arachinsäure auf 1%, von Cerotinsäure auf 1, von α-Oxyarachinsäure auf 1,5, von Phellonsäure auf 0,5, von Ölsäure auf 1, von Linolsäure auf 1,5, von Friedelin + Cerin auf 18—19, von der Säure $C_{30}H_{50}O_3$ auf 2, vom Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ auf 2, von Phytosterin auf 0,6 und vom Gemisch der Wachsalkohole auf 10%. Rund ein Viertel des Korkwachses oder die Hälfte des Unverseifbaren besteht demnach aus terpenoiden Verbindungen.

Bezüglich der Aufarbeitung der Fraktion P, die aus Cerin und Friedelin bestand, sei auf die Arbeiten von N. Drake[3]) verwiesen.

---

[1]) Zellner u. Bisko, Mh. Chem. **64**, 21 (1934).

[2]) a. a. O.

[3]) J. Amer. chem. Soc. **57**, 1570, 1854 (1935); **58**, 1681, 1684 (1936).

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany